

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ, ІНЖЕНЕРІЇ ТА ТЕХНОЛОГІЇ
КАФЕДРА ХІМІЇ І ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____В.Л.Чумак
«___» _____ 2020 р.

ДИПЛОМНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА
ЗА СПЕЦІАЛІЗАЦІЄЮ «ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК»

**Тема : «Застосування полімерних матеріалів для очищення
водного середовища»**

Виконавець: студентка групи ФЕБІТ МС 206 Донченко Анна Юріївна

Керівник : доцент, к.х.н. Трачевський В.В

Консультант розділу «Охорона праці»:	_____	Халмурадов Б.Д.
Консультант розділу «Екологія»:	_____	Дмитруха Т.І.
Нормоконтролер	_____	Н.В.Столярова

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ, ІНЖЕНЕРІЇ ТА ТЕХНОЛОГІЇ

Кафедра хімії і хімічної технології

Напрямок (спеціальність): 7.05130108 «Хімічна технологія

високомолекулярних сполук»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ В.Л.

Чумак

“_____” _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи (проекту)

Донченко Анна Юріївна

Тема дипломної роботи: **«Застосування полімерних матеріалів для
очищення водного середовища»**

1. Затверджена наказом ректора від « 19 » листопада 2019р. № 2687/шт.
2. Термін виконання роботи: з 17.10.2019 по 5.02.2020 р.
3. Вихідні дані до роботи:
 - пінополіуретани;
 - вуглецеві наноматеріали.
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Літературний огляд з питань технологічних аспектів застосування модифікованого пінополіуретану для очищення водних середовищ.. Розділ 2. Зразки та методи дослідження. Розділ 3. Експериментальні результати та їх

обговорення. Розділ 4. Охорона праці. Розділ 5. Охорона навколишнього середовища. Висновки.

Список бібліографічних посилань.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: таблиці, рисунки.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Огляд наукової літератури з методів очищення водних середовищ. Оформлення літературного огляду.	17.10.19-20.11.19	
2.	Вибір складу та одержання полімерних композитів для очищення водних середовищ від нафтопродуктів.	11.12.19-19.12.19	
3.	Підбір оптимальних технологічних параметрів отримання композитів	19.12.19-20.12.19	
4.	Дослідження ефективності очищення водних середовищ від нафтопродуктів композитами	23.12.19-05.01.20	
5.	Аналіз отриманих експериментальних залежностей.	06.01.20-14.01.20	
6.	Обробка і узагальнення експериментальних результатів.	15.01.20-21.01.20	
7.	Оформлення дипломної роботи та підготовка доповіді для захисту	22.01.20-5.02.20	

7. Консультанти з окремого розділу:

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б.)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона праці	Халмурадов Б.Д.		
Охорона навколишнього середовища	Дмитруха Т.І.		

8. Дата видачі завдання: «29» жовтня 2019 р.

Керівник дипломної роботи: _____ Трачевський В.В.

Завдання прийняв до виконання: _____ Донченко А.Ю..

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Застосування полімерних матеріалів для очищення водного середовища»: с., рис., табл., літературних джерела.

ПІНОПОЛІУРЕТАНИ, МОДИФІКАЦІЯ, НАФТОПРОДУКТИ, СОРБЦІЯ, ОЧИЩЕННЯ, ТЕРМОРОЗШИРЕНИЙ ГРАФІТ, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ВОДНЕ СЕРЕДОВИЩЕ

Об'єкт та предмет дослідження – технологічні аспекти модифікування та отримання полімерних композитів для очищення водних середовищ від нафтопродуктів; предмет дослідження – вивчення сорбційних та експлуатаційних характеристик отриманих композитів.

Мета дипломного проекту – отримання модифікованих полімерних композиційних матеріалів для очищення водних середовищ від нафтопродуктів з високими сорбційними та фізико-механічними властивостями.

Метод дослідження - адсорбційний, фізико-механічний.

Отримані результати та їх новизна – запропоновано склад та технологічний процес отримання полімерних композиційних матеріалів з метою покращення їх сорбційних властивостей. Показана ефективність використання отриманих полімерних композиційних матеріалів для очищення водних середовищ від нафтопродуктів.

Значущість виконаної роботи та висновки – виконана робота має практичне значення для створення перспективних полімерних композиційних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Створена композиція є значно надійнішою, а спектр її використання надзвичайно широкий. Поставлена ціль досягається складом та технологічним процесом отримання полімерних композиційних матеріалів з високими їх сорбційними властивостями. Розв'язання цього питання

дозволить покращити очищення водних середовищ від нафтопродуктів, що дуже актуально для їх використання при знешкодженні розливів нафти та нафтопродуктів.

Рекомендації щодо використання результатів – отримані полімерні композиційні матеріали для очищення водних середовищ від нафтопродуктів з високими сорбційними та фізико-механічними властивостями.

Прогнозні припущення про розвиток об'єкту та предмету дослідження – доцільно продовжувати роботи по удосконаленню технології отримання полімерних композиційних матеріалів для очищення водних середовищ від нафтопродуктів з високими сорбційними з метою розробки оптимального складу та технології утворення полімерних композиційних матеріалів широкого спектру вживання та більш глибоко дослідити процеси сорбції.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	7
ВСТУП.....	8
ОСНОВНА ЧАСТИНА.....	12
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	12
1.1. Технологія очищення водних середовищ	12
1.2. Пінополімерні матеріали, їх властивості, модифікація	30
1.3. Вуглецеві наноматеріали.....	40
1.4. Висновки до розділу 1.....	44
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	45
2.1. Зразки композиту та вуглецевих наноматеріалів	47
2.2. Методи дослідження ефективності очищення водних середовищ	58
2.3. Висновки до розділу 2.....	62
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	63
3.1. Модифікація композитів та їх дослідження.....	63
3.2. Аналіз отриманих експериментальних результатів.....	63
3.3. Висновки до розділу 3.....	67
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	68
4.1. Аналіз умов праці.....	68
4.2. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників.....	70
4.3. Розробка заходів з охорони праці.....	75
4.4. Висновки до розділу 4.....	76
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	78
5.1. Вплив полімерів на навколишнє природне середовище та засоби захисту навколишнього середовища від їх негативних впливів	78
5.2. Законодавча база захисту НС на хімічному підприємстві.....	85
5.3. Висновки до розділу 5.....	87
ВИСНОВКИ.....	90
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	91

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

ТРГ – терморозширений графіт;

ПУ – поліуретан;

ППУ – пінополіуретан;

СБК– стирол-бутадієновий каучук;

БШВНТ – багатошарові вуглецеві нанотрубки;

ІГ- інтеркальований графіт;

ЛБВ- лінія безперервної вулканізації;

мас.ч.- масові частки;

2,4-ДХБ – пероксид 2,4-дихлорбензол.

ВСТУП

Актуальність теми. Основними передумовами виникнення в країні кризового екологічного стану, пов'язаного з забрудненням поверхневих вод, є нераціональне використання водних ресурсів з порушенням екологічних вимог, скидання у водні об'єкти неочищених та недостатньо очищених промислових та комунальних стічних вод, а також надходження з поверхневим стоком забруднюючих речовин з сільськогосподарських угідь. Весь комплекс розглянутих факторів є причиною виснаження і забруднення поверхневих вод України, зниження їх самоочисної спроможності, деградації, збіднення та розпаду водних екосистем.

Очевидною є необхідність проведення заходів, які повинні адаптувати екологічний стан поверхневих вод до зростаючого техногенного впливу людської діяльності. До цих заходів перед усім слід віднести: нормування якості води через розробку критеріїв для оцінки та придатності до різних видів водокористування; вдосконалення технологічних процесів з метою скорочення обсягів скидів забруднюючих речовин у водойми та перехід на замкнені системи промислового водоспоживання; підвищення ефективності очищення стічних вод через розробку нових та удосконалення існуючих технологій водоочищення.

Перевищення вмісту амонійного азоту, іонів важких металів та органічних вуглеводнів в поверхневих водах негативно впливає на довкілля, викликає гострі та хронічні захворювання населення, що стало останнім часом поширеним негативним фактором для навколишнього природного середовища України. Потрапляння таких забруднень в поверхневі води практично повністю обумовлюється антропогенною господарською діяльністю і значну частку цих забруднень складають стоки стічних вод підприємств стратегічних для України промислових напрямків: хімічного, целюлозно-паперового, шкіряно-хутрового, а особливо - чорної та кольорової металургии. У зв'язку із поглибленням урбанізації, розвитком промисловості та комунального господарства неупинно зростає і кількість

міських стоків, які потребують очищення. Серед різних методів усунення іонів амонію, важких металів та органічних вуглеводнів (нафто органічних продуктів) з водних середовищ, сорбційні видаються одними із найбільш ефективних, переважно завдяки тому, що за порівняно невеликих затрат вдається досягти високого ступеня очищення.

Поряд із адсорбентами, які традиційно застосовуються у цих процесах (активоване вугілля, силікагель, штучні цеоліти) в останній час проводиться ряд досліджень та практичних впроваджень із використанням як адсорбентів природних дисперсних мінералів та їх модифікацій. Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі мінеральні сорбенти, які проявляють високі адсорбційні, каталітичні та іонообмінні властивості, здатні селективно вилучати із водних розчинів різні класи речовин. Економічна доцільність використання цих сорбентів в різних технологічних процесах зумовлюється також існуванням ефективних методів регулювання їхньої геометричної структури та хімічної природи поверхні, існуванням в Україні великих промислових родовищ та невисокою вартістю мінералів із адсорбційними властивостями. Виходячи із цього, дослідження процесів адсорбційного очищення водних середовищ із використанням природних адсорбційних мінералів є завданням важливим та актуальним.

Всі технології (в тому числі і природоохоронні) є комбінацією взаємопов'язаних процесів, які проходять послідовно або паралельно із різним ступенем взаємозв'язків. Від раціональності комбінування цих процесів, оптимальності їх реалізації залежить в загальному реалізація природоохоронної технології в цілому. Тому класифікація цих процесів, визначення їх особливостей та взаємозв'язків, встановлення принципів комбінування є важливим завданням.

Екологічно безпечне водокористування передбачає збалансований вплив господарської діяльності людини на стан водних ресурсів з метою мінімізації втручання в природні процеси розвитку водних екосистем. Тому проблеми, пов'язані із впровадженням нових технологій з метою

раціонального використання водних ресурсів та очищення стічних вод, є без сумніву, надзвичайно актуальними.

Метою роботи є удосконалення існуючих та створення нових екологічно безпечних комбінованих технологічних процесів адсорбційного очищення стоків та поверхневих вод в системах з природними дисперсними сорбентами, що забезпечують дотримання форматів запобігання шкідливого впливу на довкілля та життєдіяльності людини.

Завдання дослідження. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити так завдання:

- провести теоретичний аналіз перспектив використання полімерних композитів в якості сорбентів в адсорбційних процесах інтегрованих технологій для очищення поверхневих та стічних вод;
- розробити склад та технологічні аспекти отримання полімерного композиту-сорбента;
- дослідити ефективність застосуванням модифікованих та гідрофобізованих полімерних сорбентів для адсорбції нафтопродуктів із природних та стічних вод;

Об'єкт та предмет дослідження – технологічні процеси отримання пінополіуретанів, модифікованих терморозширеним графітом, для очищення водних середовищ від нафтопродуктів; предмет дослідження – вивчення сорбційних та експлуатаційних характеристик отриманих пінополіуретанів-сорбентів, модифікованих терморозширеним графітом..

Мета дипломного проекту – отримання пінополіуретанів для очищення водних середовищ від нафтопродуктів з високими сорбційними та фізико-механічними властивостями.

Метод дослідження - адсорбційний, фізико-механічний.

Отримані результати та їх новизна – запропоновано склад та технологічний процес отримання пінополіуретанів з метою покращення їх сорбційних властивостей. Показана ефективність використання отриманих пінополіуретанів для очищення водних середовищ від нафтопродуктів.

Значущість виконаної роботи та висновки – виконана робота має практичне значення для створення перспективних пінополіуретанів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Створена композиція є значно надійнішою, а спектр її використання надзвичайно широкий. Поставлена ціль досягається складом та технологічним процесом отримання пінополіуретанів з високими їх сорбційними властивостями. Розв’язання цього питання дозволить покращити очищення водних середовищ від нафтопродуктів, що дуже актуально для їх використання при знешкодженні розливів нафти та нафтопродуктів.

Рекомендації щодо використання результатів – отримані пінополіуретанів для очищення водних середовищ від нафтопродуктів з високими сорбційними та фізико-механічними властивостями.

Прогнозні припущення про розвиток об’єкту та предмету дослідження – доцільно продовжувати роботи по удосконаленню технології отримання пінополіуретанів для очищення водних середовищ від нафтопродуктів з високими сорбційними з метою розробки оптимального складу та технології утворення пінополіуретанів широкого спектру вживання та більш глибоко дослідити процеси сорбції.

-

ОСНОВНА ЧАСТИНА

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1. Технологія очищення водних середовищ

Економічна доцільність того чи іншого природоохоронного заходу визначається на кожному конкретному підприємстві з урахуванням його економічних можливостей. Для одного підприємства часто будівництво установок по знешкодженню відходів економічно не вигідно, оскільки обсяги утворення відходів нижче мінімальних потужностей типових установок, що випускаються промисловістю. Вирішення цих проблем має бути або на регіональному рівні шляхом будівництва установок з переробки відходів для всіх підприємств, або на місцевому рівні шляхом створення установок малої потужності для знешкодження відходів безпосередньо на об'єкті. У зв'язку з цим, до числа першочергових завдань слід віднести організацію і забезпечення науково-дослідних і дослідно-конструкторських розробок, створення ефективних засобів і методів переробки та знешкодження відходів, як на регіональному рівні, так і на рівні підприємств.

Вибір методу переробки та знешкодження нафтових шламів, в основному, залежить від кількості містяться в шламі нафтопродуктів.

Методи локалізації, очищення та ліквідації нафти і нафтопродуктів з водної поверхні

В якості основних методів ліквідації нафтових забруднень на водній поверхні виділяються 4 групи.

- локалізація боновими загородженнями. Бонові загородження дозволяють переміщати нафтові плями в будь-якому напрямку і змінювати їх форму і площу для зручності збору.

- хімічні методи. Передбачає розчинення у воді або нафти поверхнево-активних речовин (ПАР), що змінюють співвідношення поверхневих енергій міжфазних кордонів в системі нафта-вода. При цьому нафтова плівка стягується в окремі краплі. Складність в тому, що многие ПАВ не менее опасны для окружающей среды, чем нефтяные забруднення,

тому застосовувати їх слід з великою обережністю.

- застосування спеціальних сорбентів.
- біологічні методи (використання мікроорганізмів-деструкторів).

Розрізняють 3 види сучасних методів локалізації та ліквідації нафтозабруднених поверхонь водних об'єктів:

- методи локалізації нефтезагрязнения;
- методи збору розливу на поверхні води нафтопродукту;
- методи ліквідації плівкового нефтезагрязнения.

Методи локалізації нефтезагрязнений поверхневих водних об'єктів, морських вод і їх застосування повинно забезпечити запобігання (або обмеження) процесів:

- випаровування нафтопродукту;
- розтікання нафтопродукту по водній поверхні. В даний час широко використовуються механічні і фізико-хімічні методи локалізації.
- механічні методи локалізації.

Для огорожі аварійних суден, входу в порт або гавань танкерів при проведенні вантажних операцій, для захисту узбережжя, де потрібно запобігти розтіканню нафти або направити її в потрібному напрямку, широко застосовуються бонові загороження- плавучі споруди приблизно 100 конструктивних видів. Як засоби локалізації розливів нафти на воді в Україні отримали застосування негорючі бонові загороження - оперативні (плівкові та панельні) і стаціонарні. Бонові загороження плівкового типу ефективніше при використанні їх в спокійну погоду на мілководді. Їх можна застосовувати при ліквідації розливів в умовах захищених акваторій. Бонові загороження панельного типу мають найкращі з усіх типів бон загороджувальними якостями і різноманітні можливості застосування в різних за характером аварійних ситуаціях. Бонові загороження можуть бути забезпечені пінопластовими або резиновими поплавками. Бонові загороження встановлюються на акваторію за допомогою катера, човни або лебідки і кріпляться в потрібному положенні за допомогою якорів або тросів.

Бонові загородження з надувними гумовими поплавками при тривалому використанні на акваторії при необхідності можуть занурюватися на дно водойми. Наприклад, для пропуску судів або для збереження на час штормової погоди.

Для локалізації нафтового розливу можуть бути використані також водяні струмені, що подаються з пожежних катерів, якими маса розлитої нафти збивається до центра для зручного її збору.

Фізико-хімічні методи локалізації.

В даний час набуває поширення застосування фізико-хімічних бонівих загороджень. Отримано засіб, при обробці якого краю нафтового поля утворюють суцільне загородження типу пінопласту, що перешкоджає розтіканню і одночасно захоплює нафту з поверхні води. Утворився пінопласт, просочений нафтою, після збору механічним шляхом з водної поверхні можна віджати і знову використовувати, але вже як Сорбує засіб.

Другий вид фізико-хімічних бонів діє за принципом збирача. Вони здатні значно зменшити площу забруднення (шляхом збільшення товщини його) і направити пляма по заданому курсу. Проведені натурні випробування підтвердили ефективність дії таких бонів.

Для цих цілей розроблені збирають препарати - поверхнево-активні речовини, які стримують розтікання нафти і збирають її в злитки. Принцип дії препаратів заснований на тому, що ряд ПАР при нанесенні на поверхню розділу вода-повітря мимовільно розтікаються і створюють поверхневий тиск, який чинить вплив на розливу по поверхні води нафту. Не вдаючись в подробиці що відбуваються фізичних процесів, можна сказати, що утворюється плівка збирає препарату, що містить ПАР, здатна потовщувати нафтову плівку і, тим самим, стримувати розтікання нафти по поверхності води.

Було проведено комплекс досліджень по отриманню та застосування ПАР на основі оксіпропілірованих похідних аліфатичних спиртів і вищих монокарбонових кислот, що володіють хорошою нефтесобіраючої і

нефтедіспергующою здатністю. При нанесенні збирачів по периметру нафтової плівки площа її зменшується, а товщина збільшується від 0,5 до 1,5 см. Діючи, як стискає і стримуючий бар'єр, збирачі не вирішують проблему ліквідації забруднення. При цьому, підвищують ефективність використання сорбентів і механічних засобів для видалення нафтових забруднюючих речовин з водної поверхні, а також можуть запобігати забрудненню узбережжя і портових споруд. Цими властивостями володіють сучасні препарати збирає дії ДН-75 і СН-79, а також розроблені азербайджанськими вченими вищевказані ПАР.

Для стримування розливу нафтопродукту можна застосовувати препарати, які отверждають, желатинізується нафту на поверхні води. Вони являють собою розчини полімерів, наприклад, розчини полиизоцианатов і поліамінів в гасі; розчини полідірола і полівінілхлориду; речовини, здатні до утворення твердих продуктів під дією вологи, порошки синтетичних високомолекулярних речовин і природних сполук, таких, як желатин і казеїн.

Гелеобразуючі препарати наносять на поверхню нафтової плями, як по всій поверхні, так і по периметру. При цьому утворюється тверда кірка, що обмежує площу забруднення і дає можливість зібрати оточений твердою речовиною нафтопродукт.

Механічні методи збору нафти. Механічні методи передбачають застосування різноманітних стаціонарних, переносних, плавучих пристроїв, систем, плавзасобів і пристосувань. Збір нафти і нафтопродуктів з води може проводитися Нафтозбиральники, а також нафтозбиральних пристроями, що працюють від штатних насосів танкерів і барж. Як приклад можна привести розроблений і виготовлений конструкторської групою НГВУ «Пріобьнефть» збірник нафти з поверхні річок, розрахований на роботу в широкому діапазоні температур води і повітря. При температурі води, близької до нуля, пропонується здійснювати підігрів обмеженого обсягу води безпосередньо перед збором нафтової плівки. На збірнику передбачена також очищення збирається рідини від механічних домішок. Оригінальна конструкція

ежектора, що працює в широкому діапазоні тисків і витрати енергоносія і забезпечує можливість плавного регулювання глибини вакууму в сепарационній ємності. Запропоновано плаваюча конструкція, призначена для збору нафти, розлитої по поверхні води. Вона складається з вертикальних стійок, забезпечених утяжеляюся вантажами, що забезпечують їх вертикальне положення і підтримують надувну горизонтальну трубчасту оболонку, що забезпечує плавучість конструкції. Над надувний оболонкою розташовується горизонтальний трубопровід з отворами в центрах, через які в нього надходить нафта, плаваюча на поверхні води.

Трубопровід з перфорованими стінками пов'язаний з вакуумним насосом, що створює розрідження, що сприяє надходженню нафти і нафтової суміші в цей трубопровід. Зібрані таким чином нафтові суміші надходять в сепаратор, що забезпечує поділ нафти і води.

У США організована робота по вдосконаленню способів механічного збору пролитих нафтопродуктів. Як першочергові заходи планується перетворити два земснаряди в суда-нефтесборщики, здатні вести роботи по ліквідації великих проток нафтопродуктів в разі аварій великих танкерів.

У 1990 році в США запатентована конструкція плавучого пристрою для збору нафти, що відрізняється тим, що воно обладнане двома порожніми барабанами, розміщеними на загальній осі. При своєму обертанні барабани піднімають нафту з поверхні води і направляють її в збірний лоток, з якого вона надходить на подальшу переробку.

Фізико-хімічні методи збору нафти. Термічний метод (спалювання). Після здійснення локалізації нафтових плям на поверхні води за допомогою стаціонарних або плавучих огорожень в необхідних і можливих випадках може бути вироблено спалювання нафтопродуктів безпосередньо на воді.

Метод затвердіння нафти. Існує кілька способів збору нафти, в основі яких лежить процес її затвердіння. Застосовують розбризкує по поверхні

нафтової плями розплавлений парафін або його відпрацьовані залишки, витрата яких становить 15-20% від маси зібраного нафтопродукту. Використовують розчин полівінілового пластику в летучому розчиннику для обприскування нафтової плями, яка покривається сіткою з тонких волокон, що видаляються потім механічним способом.

Цікавий досвід фахівців Франції з використанням тралової лійкоподібної мережі. На поверхню розлитої нафти було завдано хімічний реагент, створений на базі мінеральних волокон і зв'язує вільні нафтопродукти. Затверділа нафту збиралася траловими воронкоподібними мережами. При заповненні мережі

нафтопродуктами (приблизно 8-10 т), її відчіплювали і замінювали іншою мережею такого ж типу. Випробування показали високу ефективність даного методу. Тралові мережі з щільною осередком (4 мм) забезпечують збір нафтопродуктів з поверхні моря в поєднанні з затверджувачем нафтопродуктів.

Занурення нафти на дно. У зарубіжних літературних джерелах зустрічається інформація про застосування речовин, що викликають занурення нафти на дно. Для цих цілей використовують сорбенти, які разом з поглиненими нафтовими забрудненнями опускаються на дно, приносячи значної шкоди бентосних організмів. Такий спосіб очищення не можна вважати ефективним і екологічно нешкідливим.

Сорбційний метод. Для видалення нафтових забруднень з водної поверхні раніше інших фізико-хімічних засобів стали застосовувати сорбенти, які в результаті адсорбції (абсорбції) поглинають нафту. Механізм сорбції вельми детально описаний у спеціальній літературі. Основна властивість сорбуючого матеріалу - сорбційна ємність - кількість нафтопродукту, що поглинається одиницею сорбенту.

Основні вимоги, що пред'являються до сорбентів: нешкідливість, ефективність, здатність до багаторазового використання. Необхідною вимогою до сорбентам повинна бути плавучість. Для підвищення плавучості

і сорбційної здатності використовуються матеріали стали піддавати спеціальній обробці - гідрофобізації

(Водоотталкиваемость).

Методи ліквідації плівкових нефтезагрязнений водних поверхонь.

Для ліквідації плівкових нефтезагрязнений водних поверхонь можуть бути використані фізико-хімічні та біологічні методи.

Фізико-хімічні методи ліквідації плівкового нефтезагрязнения.

1. Метод диспергування. Диспергуючі засоби внаслідок самовільного емульгування руйнують суцільну нафтову плівку, відновлюючи водо-, газо-, енергообмін з атмосферою і забезпечуючи природне біохімічне окислення високо дисперсних ізольованих, зважених в товщі води, крапельок нафти. Для цього використовується емульгуюча здатність деяких ПАР, які здатні перетворювати нафтову плівку в тонку дисперсію (емульсія типу «масло у воді»).

Тому розпорошення як ефективний засіб для видалення нафтового плівкового забруднення з поверхні моря знаходить все більше визнання. Мала токсичність є основною вимогою до цих препаратів на основі ПАР з огляду на їх введення в морське середовище [98].

Створено вчинені конструкції пристроїв для розпилення диспергирующих коштів з судів і літаків. Прикладами таких засобів диспергуючого дії можуть бути зарубіжні препарати «Корексіт-9527», «Бероль-198», ВР- 1100 WD і вітчизняні ЕПН-5, ДН-75 і ОМ-6.

2. «Хто збирає» і сорбційний методи, описані вище, можуть бути використані і на етапі ліквідації плівкових нефтезагрязнений водних поверхонь, причому, з більшою ефективністю, ніж при зборі розливу на воді нафтопродукту.

3. Біологічні методи ліквідації плівкового нефтезагрязнения. В природних умовах після розливу нафтопродукту на поверхні води, як і на ґрунті, відбуваються процеси мікробіодеградації нафтових плям за участю супутніх бактерій. Зазвичай цей процес уповільнений внаслідок одноманітності їх

живильного середовища; для його стимулювання необхідні певні добавки, якими стали розроблені різного виду препарати, охарактеризовані при описі методів ліквідації нафтезагрязнених ґрунтів.

Найбільшою ефективності при очищенні води досягають шляхом одночасного використання сорбентів і мікроорганізмів, т. Е. Сорбційно-мікробіологічного методу: на сорбенті іммобілізовані штами нафтеразлагаючих бактерій. Сорбент виконує роль носія мікроорганізмів і має сильно розвинену поверхню. Застосування цього методу дає можливість значно підвищити ступінь і швидкість деградації забруднювача. Процес прискорюється при додаванні підібраних поживних речовин, що містять азот і фосфор.

Різновидом мікробіологічного методу є застосування активного мулу. Активний мул характеризується самовоспроизводимості, багатством складу мікрофлори, що адаптується до умов, що змінюються і легко схильною до стимулюючого впливу різних біохімічних і фізичних факторів.

Поряд з бактеріями, важливу роль у перетворенні нафтових забруднюючих речовин відіграють найпростіші, наприклад, інфузорії. Оскільки окислення нафтопродуктів бактеріями йде на кордоні нафту - морська вода, з часом навколо нафтових крапель утворюється плівка з відмерлих мікробів, яка перешкоджає подальшому окисленню нафти. Інфузорії, споживаючи бактерії, руйнують плівку і сприяють кращому контакту з морською водою, вони можуть заковтувати дрібні краплі нафти, проте, поки невідомо, переробляється вона ферментними системами цих організмів.

Велике значення в процесі видалення з води різних забруднювачів мають організми-фільтратори, причому провідну роль відіграють двостулкові молюски. Роботами, проведеними з початку 90-х років ХХ століття на Чорному морі (в Севастопольській бухті), було показано, що деякі молюски, зокрема мідії, вживають нафтопродукти в їжу. Для використання в якості водоочищаючого кошти їх насаджують на спеціальні

металеві каркаси і поміщають в воду з нафтовими плямами на поверхні.

Не виключено участь в процесі біологічного очищення і інших організмів-фільтраторів. Деякі калянусов (планктонні ракоподібні) здатні за добу відфільтрувати до 15 л води, пропускаючи через свій фільтраційний апарат практично весь шар морської води, в якому вони живуть.

Як перспективний в даний час розглядається метод фітодетоксикації, наприклад, за допомогою водного рослини ейхорнії, або так званого плаваючого гіацинта. Ця рослина харчується відходами, що потрапляють у воду: нечистотами, гноєм, нафтопродуктами і іншими, окислюючи, розщеплюючи їх на прості речовини і засвоюючи як харчування.

Огляд стану проблеми отримання і використання різних типів сорбентів для очищення водної поверхні від нафти. Цілком очевидно, що сам процес транспортування нафти і нафтопродуктів по трубах, танкером, залізничним і автомобільним транспортом, при аварійних ситуаціях може стати головним джерелом великомасштабного забруднення навколишнього середовища, що призводить в ряді випадків до екологічної катастрофи. Особливо небезпечні аварійні розливи на поверхні водойм, так як за короткий проміжок часу нафтова плівка з великою швидкістю поширюється на водній поверхні, завдаючи величезних збитків флорі та фауні забрудненої ділянки. В результаті виникають значні труднощі з локалізацією нафти і нафтопродуктів на водній поверхні навіть при використанні бонових загороджень.

При аварійних ситуаціях для збору нафти і нафтопродуктів з поверхні води і ґрунту використовуються різні механічні, біологічні, фізико-хімічні, хімічні методи. Механічні методи включають промивку, відстоювання, центрифугування, фільтрування. Фізико-хімічні методи включаються в собі - коагуляцію, сорбцію і флотацію, а хімічні - хлорування і озонування.

Одним з фізико-хімічних методів є сорбція. Сорбція є найефективнішим процес поглинання нафтопродуктів з навколишнього середовища твердим тілом. В якості сорбентів застосовують в основному пористі матеріали: золу,

кокс, торф, силикагели, алюмогели, активні глини, пенополімерів і різні промислові і сільськогосподарські відходи виробництва і т. Д. Слід при цьому зазначити, що поряд з нафтопоглинанням, що характеризує експлуатаційну ефективність сорбенту, визначає ступінь універсальності сорбенту, найважливішою властивістю сорбенту є також його здатність до регенерації. Регенерацію можна здійснювати в процесі відпалу зібраної нафти, що дозволить повторно використовувати регенований сорбент, істотно знижуючи тим самим витрати на ліквідацію аварійних розливів.

Одним з перспективних і вивчених сорбентів є сорбент "Dulromabsorb", що представляє собою волокнисту частину плодів дерева "Sumauma" широко поширеного в

Республіці Мозамбік. Це волокно блідо-жовтого кольору, що складається з пучків ниткоподібних лінійних структур довжиною 15–20мм і діаметром нитки 0.005-0.006мм. Воно нагадує за будовою волокно коробочок бавовнику, що є основою раніше розробленого Уфімським нафтовим технічним університетом ефективного сорбенту «Сінтапекс».

Сорбент «Dulromabsorb», як і «Сінтапекс», є гідрофобним і воду практично не поглинає: при контакті з водою протягом доби водопоглинання сорбенту становить всього-лише 0.1-0.2 г / г абсорбенту. Водопоглинання «Сінтапекс» становить 0.2 г / г. Гідрофобність цих сорбентів пояснюється тим, що волокна на своїй поверхні мають масляну плівку, що перешкоджає їх змочування водою. Серія експериментів зі збору різних нафтопродуктів з поверхні води цим сорбентом показала, що протягом короткого проміжку часу йде інтенсивний процес поглинання широкого спектру нафтопродуктів: від бензину до сибірської нафти. У таблиці-1 представлені результати дослідження сорбції нафти і нафтопродуктів сорбентом Dulromabsorb.

З наведених у таблиці-1 даних випливає, що максимальне нафтопоглинання досягається при товщині шару, розподіленого по поверхні розливу диспергированного волокнистого сорбенту, сумірною з товщиною шару розливу. У тих випадках, коли товщина шару розливу менше товщини

шару сорбенту, збір нафтопродукту з поверхні води відбувається і за межами розміщення сорбенту. З таблиці-1 видно, що сорбент найбільшою мірою поглинає масло «NOVOIL». Ймовірно, це масло щодо компонентного складу найближче до масляної плівки на поверхні волокон сорбенту, що і визначає підвищену спорідненість сорбенту до сорбіруємості маслу.

У міру збільшення товщини плівки нафтопродуктів зростає сорбційна здатність сорбенту, узагальнено звана нефтепоглощенням. Питоме поглинання нафтопродуктів сорбентом зменшувалася в ряду: масло «Novoil», сибірська нафта, дизельне паливо, автомобільний бензин. З порівняльних даних, наведених в таблиці- 1 і 2, можна помітити, що нефтепоглощаючого здатність сорбенту «Dulromabsorb» приблизно в 2 рази вище, ніж у сорбенту «Сінтапекс», і в 5-7 разів вище, ніж у таких поширених спеціалізованих сорбентів для ліквідації нафтових розливів, як «Лессорб» або «Піт сорбіт». Це пояснюється тим, що сорбент «Dulromabsorb» має дуже низьку насипну щільність (0.009 г / см^3) і, відповідно, більш високу пористість в порівнянні з іншими сорбентами.

При зборі щодо маловязких продуктів (бензину, дизельного палива, нафти) відціджування їх надлишків відбувається в процесі насиченого сорбенту з поверхні розливу в ємність-збірник. Реальні поглинаючі властивості сорбенту характеризуються величиною нефтепоглощення на рівні 30-40 г / г. Цей сорбент легко піддається регенерації найпростішим віджиманням поглиненого нафтопродукту.

Незважаючи на високу нефтепоглощення сорбенту «Dulromabsorb» його застосування в диспергованому вигляді недостатньо технологічно і трудомістким через істотні технічних труднощів, які виникають під час розпилювання сорбенту на поверхні розливу нафтопродукту і подальшому зборі відпрацьованого сорбенту. У таблиці-2 представлені сорбційні властивості органічних і неорганічних сорбентів. з

Таблиця-1.1.

Сорбційні властивості природних і синтетичних сорбентів

Сорбент	Нефтепогло щение,	Водопогло -	Степень отжима нефти, %
Органические сорбенты промышленного происхождения			
Пенопласт	9.26	4.45	0
полистирольный	1.60	0.80	0
(гранулы)	3.58	7.2	55
Карбамидформальдегидная	23,3	0,1	0
порошковая	39,6	-	60
Фенолформальдегидная смола	4,42	14,54	0
Поролон листовой: толщиной	14,5	1,3	75
толщиной 18 мм	35,2	25,92	85
«Синтапэкс»	24,45	0,2	83
Макропористый технический	4-4,5	0-1	10-81
Растительные отходы			
Солома пшеничная (сечка)	4,1	4,3	36
Камышовая сечка	8,2-2,66	4,68	18-30
Древесные опилки	1,72	4,31	10-20
Шелуха гречневая	3.05-3.5	2.2	44
Торф	17,71	24,28	74
Специализированные поглотители нефти			
«Лессорб» (торфяная пыль)	9,1	2,5	66
«Пит Сорб» (ФРГ, фирма	6,19	0,71	0

порівняльних даних можна встановити, що порівняно кращої нефтепоглощаємостю володіє поролон листової товщиною 18 мм. Останнім часом все більше уваги приділяється використанню сорбентів, приготованих на основі відходів сільськогосподарського виробництва. Незважаючи на невеликі значення нефтепоглощення низька вартість цих відходів стало все більше залучати до себе увагу фахівців.

У роботі розглянуті особливості збору розливої нафти з поверхні води і ґрунту макропористі технічним вуглицем (вуглецевим сорбентом). Процес виробництва вуглецевого сорбенту (продукту карбонізації тирси) розроблений і впроваджений в промислових масштабах ВАТ «Баликлес». Отриманий в результаті цього процесу дрібнодиспергироване вуглецевий сорбент має низьку насипну щільність 0.170 г / см^3 , вільний обсяг шару сорбенту досягає $4.18 \text{ см}^3 / \text{г}$. Вуглецеві сорбенти являють собою переважно голчасті частинки довжиною $3.5\text{-}6 \text{ мм}$ і товщиною $0.47\text{-}0.71 \text{ мм}$, є гідрофобними і олеофільний. Величина потенційного поглинання різних нафт і дизельного палива за поверхні води становить $4\text{-}4.5 \text{ г / г}$, витрата вуглецевого сорбенту для збору нафтового шару (товщина шару $2\text{-}3 \text{ мм}$) з поверхні води становить близько 0.25 кг / 1 кг розливої нафти. Відпрацьований вуглецевий сорбент може бути регенерований гідромеханічними і масообмінних методами з частковим вилученням зібраної нафти з подальшою окислювальною регенерацією і використаний багаторазово при вичавлюванні з нього зібраної нафти.

Для очищення ґрунту і водної поверхні від нафтопродуктів в роботі представлені результати дослідження пористої структури деревини, її сорбційної здатності і можливості отримання активного вугілля з дешевого рослинної сировини. У роботі розглянуто вплив умов термообробки рослинної сировини (солома, лушпиння, стружка, тирса, листя) на особливості протікання процесу карбонізації та властивості формуються вуглецевих матеріалів. Термообробку подрібненої рослинної сировини здійснювали при $250\text{-}500^\circ\text{C}$. час обробки зразків при розглянутої температурної області варіювали в межах 15 хвилин.

Перспективними сорбентами нафтопродуктів є сорбенти на основі лушпиння гречки (ГС) і лушпиння рису (РС). Їх дія стає особливо ефективним при зборі важких нафтових фракцій.

Застосування сорбентів ГС і РС дозволяє з високим ступенем витягувати нафтопродукти з гідросфери. Ці сорбенти можуть бути

ресурсозберігаючими компонентами складних еколого-економічних ланок регіонів, забезпечуючи вирішення проблем екологізації економіки територіального утворення, а також сприяти створенню сприятливих умов для досягнення необхідного стану навколишнього середовища економічно раціональними способами.

У зв'язку з цим, перспективними нафтовими сорбентами можуть виявитися сорбенти, отримані з природного органічного матеріалу - сапропелю. Сорбенти сапропелю призначені для видалення нафти, масел, мазуту і нерозчинних у воді органічних забруднень, як з поверхні води, так і з будь-якої твердої поверхні в широкому діапазоні температур при будь-якій товщині плівки нафтопродукту. Нафтові сапропелеві сорбенти являють собою порошкоподібний матеріал, виготовлений з природних органічних і органо матеріалів з використанням технологій, що виключають застосування хімічних реактивів.

Перевагою сапропелевих сорбентів є: екологічна чистота, обумовлена використанням природного органічної сировини, безреагентна технологія їх отримання, висока гідрофобність, що забезпечує плавучість сорбенту до і після поглинання ним нафти протягом не менше 72 годин, простота утилізації відпрацьованого сорбенту (спалювання або екстракція нафтопродуктів з подальшим спалюванням або внесенням в ґрунт).

Відома висока ефективність порошкового терморасширенного графіту (ТРГ) в якості сорбенту для видалення нафти і нафтопродуктів [113]. Однак висока летючість частинок цього сорбенту призводить до його великих втрат при проведенні очисних заходів на місцевості.

Практичний інтерес представляють дослідження з розробки комплексного сорбенту, що поєднує переваги волокнистого сорбенту і порошкового ТРГ. Для виготовлення такого сорбенту використовували неткане полотно щільністю 06-0.08 г / см³ і ТРГ, отриманий з окисленого графіту першого ступеня окислення [113]. На неткане полотно наносили рівномірний шар попередньо зваженого ТРГ і накривали другим полотном.

Полотна з'єднували методом іглопрокалювання з використанням корончастих голок. Для комплексного сорбенту при поглинанні гасу і масла характерно збільшення сорбційної ємності по мірі зменшення його щільності. Результати дослідження показали, що введення до складу волокнистого сорбенту порошку ТРГ призводить до 20-25% -ному збільшенню сорбційної ємності матеріалу по відношенню до гасу і масла. Однак, сорбційна ємність комплексного сорбенту в значній мірі залежить від його структури і способу виготовлення, який повинен виключати стиснення шару порошку ТРГ між полотнами нетканого матеріалу.

За останні роки значний інтерес стали викликати сорбенти на основі спієних полімерних матеріалів. Це, перш за все, викликано тим, що полімерні сорбенти виготовляються в основному з вторинних матеріалів, відрізняються порівняно високою сорбційною ємністю і здатністю піддаватися багаторазової регенерації після збору нафти і нафтопродуктів з водної та ґрунтової поверхні.

В роботі [114] наводяться результати дослідження впливу макроструктури і уявної щільності пенополімерних сорбентів з закриточарункову структуру на кінетичні закономірності сорбції нафти і нафтопродуктів. Розглянуто важливі аспекти, що стосуються проблеми очищення водної поверхні від нафти і нафтопродуктів за допомогою нових полімерних сорбентів. Застосування газонаповнених, зшитих і гідрофобних полімерних сорбентів на основі композицій ПЕНП дозволило не тільки підвищити їх нефтеемністю, а й здійснити системний підхід до підбору макроструктури сорбентів. Показано, що отримані сорбенти мають закриточарункову структуру, що дозволяє їм мати досить високу плавучість. Наявність масла в складі полімерної композиції забезпечує їм гідрофобність. Зокрема було встановлено, що зі зменшенням уявної щільності сорбенту від 510 до 75 кг / м³ і з збільшенням діаметра пір закритих осередків відбувається істотне зростання питомої сорбційної ємності. Характерно, що в міру зменшення уявної щільності полімерної

крихти час максимального насичення нафтою зсувається в бік зниження часу витримки на водній поверхні.

Наведено кінетичні закономірності сорбції різних нафтопродуктів - мазуту і соляровим фракції. Встановлено, що важка фракція нафти - мазут легко адсорбується на сорбенти з відносно низькими значеннями удаваної щільності 75 і 175 кг / м³. У той же час показано, що при значеннях уявної щільності 320-510 кг / м³ сорбція мазуту сповільнюється, а соляровим фракції значно зростає.

Поряд з цим розглянуті кінетичні закономірності сорбції різних нафтопродуктів в залежності від температури навколишнього середовища. Аналіз результатів дослідження показав, що температура і розмір осередків в макроструктуру сорбенту істотно впливає на кінетику сорбції та питому сорбційну ємність зразків. З точки зору технології їх використання найкращим є використання полімерних сорбентів у вигляді крихти, які можуть досить ефективно сорбувати нафтопродукти з поверхні морської акваторії. Важливою обставиною є те, що полімерні сорбенти можуть піддаватися багаторазової регенерації з повторним їх використанням в процесі сорбції нафти і нафтопродуктів.

Аналогічної типу спінені полімерні сорбенти на основі суміші ПЕ і синтетичного каучуку були використані для збору нафти і нафтошламів з ґрунтової поверхні. Як нафтових відходів використовували зразки, взяті з резервуарного шламу, з відстійника і пастки. За результатами дослідження було встановлено, що всі розглянуті нафтошламу легко сорбуються на сорбентах з порівняно великим діаметром осередків і низькою щільністю, що здається, в результаті якого сорбція становить 4.5-5.0 г / г. При цьому максимальна сорбція досягається при проведенні експерименту на розлитих на ґрунт нафтових калюжах і становить 10-12 г / г. Встановлено, що при уявної щільності зразків в межах 70-80 кг / м³ збільшення вмісту відкритих пір в пеноеластопластах від 16 до 82% призводить до зростання сорбційної ємності. Характерно, що зі збільшенням температури експерименту від 283

до 323 К спостерігається зростання сорбційної ємності. Для зразків пеноеластопласта з 38% -м вмістом пір з ростом температури від 283 до 323 К спостерігається плавне зростання сорбційної ємності, тобто має місце ідеальна сорбція. Подальше збільшення вмісту відкритих пір від 60 до 82% призводить до двоступінчастим або аномальному характері зміни сорбційної ємності.

Ефективність адсорбційної очищення стічних вод від нафтопродуктів за рахунок зменшення габаритів апаратури, збільшення швидкості фільтрації, ресурсу роботи адсорбентів і якості води на виході може бути збільшена шляхом застосування високоефективних адсорбентів [13]. Адсорбенти, розроблені в Інституті хімії та нафти СО РАН, призначені для комплексного очищення води від нафтопродуктів. В результаті проведених досліджень було показано, що ефективне очищення досягається при комплексному застосуванні в основному двох типів адсорбентів - волокнистих гідрофобізованих, активованих

природних і синтетичних матеріалів, а також,

ультрадисперсних порошкоподібних адсорбентів (УДП) на основі оксидно-гідроксидних фаз алюмінію. Промислове виробництво УДП ряду металів організовано на деяких підприємствах Томськ, зокрема, на Сибірському хімічному комбінаті.

На підставі вищевикладеного можна констатувати, що сам процес сорбційного очищення за останні роки піддається великому дослідженню з боку багатьох вчених і фахівців, що на нашу думку свідчить про великі можливості і доступності цього методу в напрямку оперативного вжиття заходів щодо очищення забруднених ділянок від нафти і нафтопродуктів. Використання відходів сільськогосподарського виробництва та вторинних синтетичних матеріалів для виробництва сорбентів, а, також, можливість їх багаторазового регенерації робить ще більш актуальним і економічно доцільним масове їх використання в напрямку охорони довкілля.

На підставі вищевикладеного можна прийти до наступного висновку:

- З порівняльного аналізу даних наявних в літературному огляді можна встановити, що органічні і неорганічні сорбенти відносяться до числа найбільш перспективних матеріалів для оперативного збору нафти і нафтопродуктів з водної і земної поверхні.

- З економічної точки зору перевагу дається використанню сорбентів переважно на основі відходів сільськогосподарських виробництв.

- На відміну від неорганічних сорбентів пенополімерні матеріали відрізняються технологічністю застосування в аварійних умовах, можливістю оперативного їх збору з водної та ґрунтової поверхні для відділення від нафтопродуктів, а також здатністю до багаторазової регенерації.

2.1. Пінополімерні матеріали, їх властивості, модифікація

Одним з найбільш ефективних рішень проблеми ліквідації розливів нафти, нафтопродуктів та інших хімічних речовин з водних поверхонь і ґрунту є використання наукових технологій, що передбачають застосування спеціальних матеріалів (сорбентів), які з високими швидкостями поглинають великі обсяги різних рідких органічних продуктів, небезпечних для екології навколишнього середовища і людської життєдіяльності. Сорбенти повинні задовольняти ряд вимог: мати високу селективність по відношенню до речовини, механічну міцність і здатністю до регенерації, мати низьку вартість.

В даний час в світі виробляються і використовуються для ліквідації розливів нафти і нафтопродуктів різні сорбенти, які виготовляють у вигляді гранул, пластин, рулонних матеріалів з спінених поліетиленів, поліуретану, фенолформальдегідних смол та інших полімерів. Найбільш ефективними є синтетичні сорбенти: «Пенойлекс», «Уремікс-913», «Екоскан» Росія, «Poroil» Фінляндія, «ЗМ» США, «Яма Sorb» Канада, «Чорний Зелений» Швейцарія. Володіючи високою ефективністю, вони відрізняються один від

одного сорбційною ємністю, гідрофобністю, плавучістю в насиченому стані, здатністю утримувати поглинений нафтопродукт, можливістю вилучення сорбованих нафтопродуктів і багатократністю використання.

Газонаповнені полімерні матеріали знаходять все більше застосування в різних областях техніки. Пінопласти представляють собою синтетичні матеріали, в яких газова фаза заповнює макроскопічні порожнини (осередки), що утворилися в результаті спінювання полімерної композиції. Довгий час пінопласти розглядали, як матеріали для використання пакувальних матеріалів. Пізніше з'явилося досить велике число досліджень в напрямку використання пінопластів застосовуваних в хроматографії в якості сорбентів газів і парів рідин. Останні роки ознаменувалися дослідженнями в напрямку використання пенополімерів в якості сорбентів, призначених для збору нафти і нафтопродуктів з водної і земної поверхні. При цьому практично не проводились дослідження в напрямку систематизації наукових розробок з вивчення впливу макроструктури пінопластів на їх властивості [13].

Сорбенти на основі пенополівінілхлорид. В якості вихідного об'єкта дослідження використовували вторинний полівінілхлорид - вініпласт. Вініпласти мають досить високими значеннями механічної міцності на розрив (56.5 МПа), твердістю -7.3 кг / мм², гідрофобністю, грібостойкістю і т.д. [13].

У міру того, як збільшувалася кількість різних типів полімерних матеріалів, використовуваних в якості сорбенту, і набиралася чималий обсяг експериментального матеріалу, все більше починали переконуватися в тому, що полярність самої полімерної основи і її макроструктура надають досить відчутний вплив на процес сорбції нафти і нафтопродуктів. І, якщо виходити з припущення про те, що «подібне краще розчиняється в подібному», то не важко буде собі уявити, що високу сорбційну здатність слід очікувати в тому випадку, коли два матеріали - «сорбент-сорбат» сумісні один з одним по полярності або ж містять в своєму складі однотипні групи або атоми. У

цьому випадку досягається хороша змочуваність ячеистої поверхні сорбенту з сорбатом.

З іншого боку, результати проведених досліджень все більше свідчать на користь того, що макроструктура сорбенту (розмір осередків) і його об'ємна маса істотно впливають на швидкість сорбції та сорбційну ємність пенополімерного сорбенту. Яскравим підтвердженням вищевикладеного є результати дослідження ізотерм сорбції нафти, мазуту і дизельного палива на сорбентах на основі ППВХ [15,16].

На рис.1.1 наводяться ізотерми сорбції нафти сорбентами на основі ППВХ, що мають різні значення об'ємної маси. Як видно з представлених кривих, зі збільшенням часу експозиції сорбційна ємність сорбентів по нафті зростає. При цьому характерно, що найбільша швидкість сорбції спостерігається в перші 3-5 годин, потім швидкість сорбції істотно знижується. З порівняльного аналізу ізотерм сорбції на цьому малюнку можна встановити, що найбільшу сорбційну ємність по нафті мають сорбенти з мінімальною об'ємною масою, яка дорівнює $65 \text{ кг} / \text{м}^3$.

У цих сорбентів розмір осередків становить в середньому 0.8-0.9 мм. Зі збільшенням об'ємної маси сорбентів сорбційна ємність по нафті істотно знижується. Якщо звернути увагу на кінетичну закономірність зміни сорбційної ємності сорбентів з об'ємною масою рівною $550 \text{ кг} / \text{м}^3$, то можна помітити, що в цих зразках початкова стадія сорбції (перші 3-5 годин) має пологий ділянку, коли сорбція практично незначна.

Це пов'язано з тим, що в цих зразках розмір осередків дуже малою і становить за даними оптичної мікроскопії величину, приблизно 0.08 - 0.1 мм. Згідно з даними, наведеними на рис.3.1, максимальні значення сорбційної ємності в сорбентах з об'ємною масою 65, 190, 320 і $550 \text{ кг} / \text{м}^3$ становить відповідно - 19.0, 17.0, 13.0 і $9.0 \text{ кг} / \text{кг}$ [15,16].

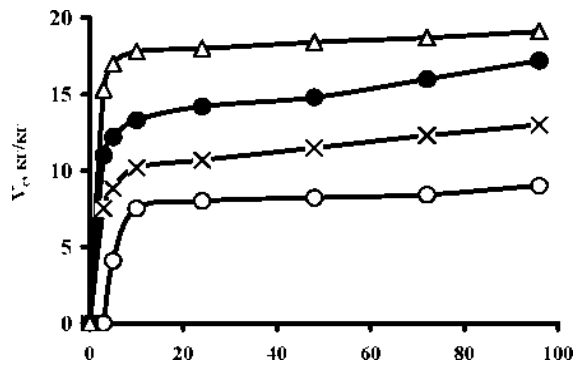


Рис.1.1. Ізотерми сорбції нафти сорбентами на основі ППВХ, що мають різні значення об'ємної маси при температурі 298 °С:

O – 550 кг/м³; x – 190 кг/м³; * - 65 кг/м³

Для всебічної оцінки експлуатаційних характеристик пенополімерних сорбентів необхідно розташовувати даними щодо впливу температурного фактора на їх сорбційну ємність. У таблиці-1.1 наводиться температурна залежність сорбційної ємності сорбентів (з об'ємною масою 65 і 550 кг / м³) по нафті і нафтопродуктах в температурному інтервалі 283-323 К. Ідентифікуючи дані, наведені в цій таблиці, можна встановити, що, за винятком дизельного палива, збільшення температури призводить до постійного зростання сорбційної ємності по нафті і мазуту у сорбентів з об'ємною масою 65 кг / м³. При цьому, встановлений часовий інтервал (до 96 годин) для сорбентів не є межею насичення по нафті і мазуту. Максимальна сорбційна ємність для цих сорбентів складає, відповідно - 24.5 і 26.3 кг / кг.

Аналізуючи дані цієї таблиці можна встановити, що в сорбентах з об'ємною масою рівною 65 кг / м³ зі збільшенням температури максимальна сорбція по дизельному паливу досягається при температурі 293К і становить 3.8 кг / кг. Подальше збільшення температури середовища призводить, навпаки, до зниження сорбційної ємності сорбенту по дизельному паливу. Це пов'язано з тим, що в сорбентах з об'ємною масою 65 кг / м³ досить великий розмір осередків сприяє тому, що сили тяжіння між молекулами сорбата бувають вище, ніж між молекулами сорбата і сорбенту, в результаті якого частина рідкої фази впливає з осередків твердого сорбенту.

Таким чином, проведені дослідження ще раз переконують нас в тому, що об'ємна маса пенополімерного сорбенту, розмір осередків, тип нафтопродукту і температурні умови середовища впливають на характер протікання сорбційних процесів і сорбційну ємність ППВХ. Стає очевидним, що в залежності від типу розлитого нафтопродукту на водній поверхні необхідно здійснювати індивідуальний підбір полімерних сорбентів, призначених для очищення забруднених ділянок. При цьому слід брати до уваги не тільки масштаб аварії, а й морфологічні особливості макроструктури сорбенту і їх об'ємна маса. Ми поступово повинні відходити від стереотипного підходу при інтерпретації якісних особливостей пенополімерних сорбентів і в основному повинні акцентувати увагу на встановленні взаємозв'язку їх макроструктури і об'ємної маси від сорбційної ємності. Більше повинні орієнтуватися на індивідуальний підбір сорбентів з урахуванням всіх критеріїв, які зумовлюють їх доцільність і ефективність використання.

При використанні полімерних сорбентів важливе значення надається зниженню їх собівартості, яке досягається, як правило, в результаті використання вторинних полімерних матеріалів або збільшення кратності регенерації сорбентів [57]. У даній роботі основна увага була приділена дослідженню сорбційних властивостей сорбентів, отриманих на основі вторинних продуктів. При цьому уявлялося цікавим також дослідити вплив кратності регенерації сорбентів на сорбційну ємність в залежності від їх об'ємної маси. Результати дослідження зведені в таблицю-3.7, звідки видно, що зі збільшенням кратності регенерації від 1 до 5 спостерігається загальна тенденція до незначного зниження сорбційної ємності сорбентів незалежно від їх об'ємної маси. Так, наприклад, після п'ятикратної регенерації сорбентів, що мають об'ємну масу, рівну $65 \text{ кг} / \text{м}^3$, спостерігається зниження їх сорбційної ємності по нафті і мазуту, відповідно на 18.5 і 29.7%. У сорбентів з об'ємною масою, яка дорівнює $550 \text{ кг} / \text{м}^3$ сорбційна ємність по дизельному паливу знижується від початкового значення на 10.0%, компресорного та

трансформаторного масел (сорбент з об'ємною масою 320 кг / м³) - на 12.8%. Різниця полягає лише в тому, що при використанні в якості сорбата нафти або мазуту ефективність процесу сорбції після регенерації знижується в Мабуть, ця обставина можна пояснити тим, що в процесі сорбції частина осередків сорбенту засмічується різними домішками і сторонніми частинками, наявними в складі нафти і мазуту, що не вивільняються з полімерного обсягу після центрифугування, а навпаки, накопичуються в осередках після кожної процедури регенерації. У разі використання дизельного палива і масел виявляється мінімальне зниження сорбційної ємності. В даному випадку, збереження високого рівня сорбційної ємності сорбентів пояснюється в основному чистотою цих продуктів [15,16].

Слід зазначити, що отримані дані по сорбційної ємності сорбентів після п'ятикратної регенерації є цілком обнадійливими, що дають можливість для їх подальшого багаторазового використання. Навіть ті дані, які були отримані стосовно сорбентам, що містить нафту або мазут, також дозволяють розраховувати на їх подальше повторне використання.

Використання пінополіуретану (ППУ) в якості сорбенту нафти і нафтопродуктів. Інтерес до цього полімеру викликаний, перш за все, тим, що цей матеріал характеризується деякими цікавими і привабливими для сорбції особливостями складу і структури макромолекули, що відкривають перспективну можливість їх широкого використання в цьому напрямку.

Пінополіуретани поділяють на еластичні та жорсткі. Найпоширенішим представником еластичних пін є поролон. Сировиною для виробництва еластичних пін слугують олігоестер адипінової кислоти з діетиленгліколем та невеликою кількістю триметилпропану, суміш ізомерів 2,4- та 2,6-толуїлендіізоціанатів у співвідношенні 65: 35, а також вода.

Нижче наведений склад композицій для одержання поролону:

Склад композиції, мас.ч.	I	II	III	IV
Поліефір	100	100	100	100
Толуїлендіізоціанат	45	39	39	31

Вода	6,0	5,0	2,5	1,8
Каталізатор	1,0	1,0	0,5	0,5
Емульгатор	4,2	2,0	1,0	1,0

До спеціального змішувача окремими магістралями безперервно подають: 1) активаторну суміш, що містить каталізатор (диметиланілін), емульгатор (солі жирних сульфокислот), регулятор розміру пор (парафінова олива) та воду; 2) суміш ізомерних толуїлендіізоціанатів; 3) поліестер. Одержану суміш тонким струменем виливають на паперову форму, що безперервно рухається, де утворюється піна. Спінення відбувається без нагрівання і закінчується приблизно через 1 хв. Утворену стрічку поролону розрізають на окремі блоки, які відправляють на додаткове визрівання, що продовжується від 1 до 3 діб при безперервному обдуванні блоків повітрям кімнатної температури.

Хімізм утворення еластичних та жорстких поліуретанових пін однаковий. Жорсткі піни відрізняються від еластичних лише більшою густотою полімерної сітки. У жорстких пінополіуретанів середня молекулярна маса структурної одиниці, яка припадає на один вузол розгалуження сітки (M_c), становить 400-700. Для еластичних пін M_c перебуває в межах 2500-20000. Густиоту розгалуження регулюють кількістю введенного в поліестер триолу, наприклад, триметилпропану.

Основні фізико-механічні показники еластичних пінополіуретанів із вказаних вище композицій (I - IV) наведені в табл.1.1.

Таблиця 1.2

Основні фізико-механічні властивості поліпіноуретанів

Показники	Композиція			
	I	II	III	IV
Уявна густина, кг/м ²	25	34	50	59
Руйнівне напруження при розтязі, МПа	0,34	0,17	0,20	0,21
Відносне видовження				

при розриві, %	398	450	400	350
Температура експлуатації, °C	-4- до 70	-4- до 70	-4- до 70	-4- до 70
Температура розкладу, °C	170	180	170	170

Поролон застосовується як амортизаційний, набивний та настільний матеріал при виготовленні м'яких меблів, в автомобільній, вагонобудівній та авіаційній промисловості, як тепло- і звукоізолятор. Тканини на поролоні широко використовуються в текстильній та меблевій промисловості. Знаходять все більше застосування інтегральні пінополіуретани, які мають щільну поверхневу плівку та спінену серцевину, причому весь виріб утворюється за один цикл заливки.

В останні роки зшитий ППУ став привабливий, як сорбент нафтопродуктів, носій для іммобілізації ферментів і органічних реагентів [14,28]. Результати досліджень по використанню пенополімерних матеріалів в якості сорбентів нафти і нафтопродуктів показав великі можливості використання ППУ в цьому напрямку. Причини такого перспективних можливостей використання ППУ в якості сорбенту криється в хімічній структурі макромолекули, що складається не тільки з уретанових груп (R1-NH-C (O) -O-R2), але і інших функціональних груп: амідних - C-O-NH- , складних -C (O) -O- і простих -O- ефірних, сечовини -NH2-C (O) O-NH2, ароматичних і аліфатичних. Введення в макромолекулу ПУ йоногенних груп кислотного або основного характеру, що здійснюється в процесі синтезу, призводить до утворення поряд з фізичної сіткою і хімічних ковалентних зв'язків, сітки, виникає в результаті іон-іонних та іон-дипольних взаємодій, або іонних зв'язків (при введенні металів або їх оксидів).

В результаті ПУ має підвищену структурної гетерогенністю, характерною для двофазних систем типу блоккополімерів [28]. Саме наявність такого різноманіття груп в структурі ПУ створює можливість для

виникнення міжмолекулярних (вторинних) фізичних зв'язків різної хімічної природи і енергетичних можливостей - від ван- дер-ваальсовських до водневих з утворенням просторової сітки. Фізичні зв'язку, зміст яких становить близько 70-90% від загального числа поперечних зв'язків, вносять істотний внесок в ефективну щільність сітки. Новоутворена просторова сітка має високу рухливість, т. Е. Здатна руйнуватися, перебудовуватися, відновлюватися при нагріванні або механічному впливі. Саме ця здатність зшитю структури ПУ швидко перебудовуватися призводить до «самозаліку» дефектів в його макроструктуру в процесі деформації. Наявність сільнополярних груп сприяє утворенню між макромолекулами ПУ водневих зв'язків двох типів: 1 між уретановими групами; 2 між уретановою і ефірними групами [28]. Остання обставина робить помітний вплив на формування структури і властивостей ПУ. Слід взяти до уваги також і те, що хімічну будову ПУ залежить від застосування в процесі синтезу типу реакційноздатних олігомерних блоків, гнучкості полімерного ланцюга, які, в кінцевому рахунку, дозволяють розглядати їх, як блок-сополімери з чергуються жорсткими і гнучкими блоками. Сюди входять блоки з ланок складного або простого ефірних груп, уретанових блоків, різних залишків ароматичного диізоціоната і низькомолекулярного гліколю.

Дослідження показали закономірності зміни сорбційних властивостей ППУ в залежності від його об'ємної маси, морфологічних особливостей, макроструктури і типу сорбата. У таблиці- 3.19 наводяться результати дослідження процесу сорбції Бинагадинский нафти Апшеронского району м.Баку в залежності від об'ємної маси сорбенту. Аналізуючи дані, наведені в цій таблиці, можна встановити, що характерною особливістю сорбентів на основі ППУ є їх висока початкова швидкість сорбції, де практично після 3-5 годинної сорбції досягається значне зростання сорбційної ємності по нафті.

Як і в попередніх наших дослідженнях по сорбції нафти на різних типах полімерних систем [4,6,7], найбільша сорбційна ємність досягається в зразках з мінімальною об'ємною масою, яка дорівнює в даному випадку 55 кг / м^3 , а

найгірші результати - у зразків з найбільшою об'ємною масою, яка дорівнює 510 кг / м^3 . Істотне зниження сорбційної ємності сорбенту у зразків з відносно високими значеннями об'ємної маси пояснюється ускладненням дифузії нафти в дрібнопористу поверхню. Досить зазначити, що в ряді об'ємних мас сорбентів, рівних - 55, 175, 335 і 510 кг / м^3 розміри осередків змінюються відповідно в такій послідовності - 0.95, 0.25, 0.09 і 0.01 мм [29] необхідно було врахувати, що зі збільшенням порозности сорбенту, тобто зі зменшенням вмісту закритих осередків в макроструктуру сорбенту плавучість останнього істотно знижується. З іншого боку, існування пір в складі сорбенту необхідно для збільшення сорбційної ємності. Тому, необхідно було створювати оптимальну макроструктуру сорбенту з максимально допустимим вмістом пір. В результаті експериментальних досліджень зразків з різним співвідношенням пір і осередків нами було встановлено, що найбільш оптимальним вважається зміст пір в макроструктуру сорбенту, не більше 13-16%. При більш високому вмісті пір плавучість сорбенту знижується, зразок тоне, потрапляючи в підводний шар, знижуючи тим самим ефективність сорбції [29].

2.2. Вуглецеві наноматеріали

Створення та властивості полімерних композитів (ПК) - актуальна область науки про полімери, яка протягом останніх років змютила свій інтерес в бік нанорозмірних наповнювачів завдяки їх здатності покращувати властивості композитів при відносно низьких концентраціях нанонаповнювача. З часу першої роботи, присвяченої нанокompозиту на основі полімерної матриці [1] та фактично згадки про перспективу застосування [2], накопичено значну кількість досвіду щодо створення та властивостей нанокompозитів.

Особливо актуальне вивчення термопластичних матеріалів або термопластів. Основу термопластів складають полімери, макромолекули яких

мають лінійну чи розгалужену структуру і при навантаженні хімічно не взаємодіють між собою, тому вони не втрачають здатності до подальшої (багаторазової) переробки. Термопластичні полімери характеризуються невеликою усадкою (1...3%), їх можна не лише плавити, але й розчиняти, вони зручні в переробці, не складні у виробництві тощо.

Одержання матеріалів з комплексом покращених чи нових властивостей можна забезпечити створенням полімерних нанокомпозитів (ПНК), які дають широкий спектр функціональних матеріалів для використання в найрізноманітніших галузях господарства. Багатьма своїми властивостями композити значно перевищують традиційні полімерні матеріали [3, 4] і дозволяють створювати нові системи, які можуть задовольняти постійно зростаючі потреби суспільства в нових матеріалах [510]. Характеристики композитних матеріалів завжди покращували введенням наповнювачів [11, 12]. За їх допомогою можна змінювати стійкість до стирання та зношування [13], до радіоактивного впливу [14]. Як наповнювачі для полімерів використовують різні неорганічні [15] та органічні речовини широкого спектру розмірів та форм [15, 16]. Вщодо використання таких наповнювачів, як деревина [17], шовк, скло [18], вуглецеві волокна [19, 20] та інші вуглецеві матеріали [21]. Додаючи нанорозмірний наповнювач, можна значно поліпшити механічні, електричні і теплові властивості, які важко змінювати за допомогою звичайних макророзмірних наповнювачів, таких як вуглець (сажа), скло або арамідні волокна, які в даний час застосовують в інженерних конструкціях у морській, автомобільній, авіаційній та аерокосмічній галузях. Важлива особливість нанокомпозитів полягає в тому, що поліпшення властивостей досягається при дуже низьких концентраціях армуючих наповнювачів (як правило $< 5\%$ мас.) і сильно залежить від ступеня дисперсності нанонаповнювача та міжфазної адгезії нанонаповнювач - матриця [22]. Це викликано великою площею (в об'ємному співвідношенні) поверхні нанодомішки в порівнянні з мікро- і макродомішками.

Наповнюючі матеріали на основі вуглецю приваблюють здатністю перетворювати полімерні матриці у композити з заданою провідністю при збереженні прийнятних структурних властивостей. В останньому десятилітті актуальним є застосування нанорозмірних вуглецевих наповнювачів для покращення властивостей полімерів [23-26]. Серед них терморозширений графіт (ТРГ), які мають унікальні механічні, електричні та теплові властивості [27].

ТРГ, незважаючи на високу механічну міцність, стійкі до критичних деформацій згинання, розтягування, стискання, які здійснюються за рахунок перебудови структури без порушення суцільності. Для них характерний телескопичний ефект, вони впливають на надмолекулярну структуру, а велика площа поверхні - на можливість реалізації більш ефективної передачі навантаження від матриці до наповнювача [28].

ВНТ можна застосовувати в різних областях сучасної електроніки, матеріалознавства, хімії та медицини [29]. Наприклад, для пониження горючості поліпропілену, поліметилметакрилату та інших полімерів застосовували ТРГ [30, 31].

Постійне зниження вартості ТРГ, особливо багатошарових, із збільшенням попиту і виробничих можливостей сприяє створенню ринку полімерів, наповнених ТРГ. Широкий спектр властивостей дозволить застосовувати ці матеріали у багатьох галузях господарства, оскільки вони стійкі при надвисоких та наднизьких температурах, в агресивних середовищах і мають підвищену біосумісність. Тенденція ТРГ утворювати агрегати за рахунок сил Ван дер Ваальса (0,5 еВ/нм) є єдиним обмежуючим фактором в реалізації потенціалу цих матеріалів [3, 32].

Наразі зусилля багатьох дослідників спрямовані на отримання та вивчення композитних матеріалів, з полімерною матрицею, наповненою ВНТ [33-38]. Особливо актуальне створення композитів на основі промислових полімерних матеріалів: електропровідних, для захисту від електромагнітних випромінювань, стійких до ударів, фільтрів для

агресивних середовищ та обмежувачів лазерного випромінювання. ВНТ також використовують як носії каталізаторів, біологічні добавки, для фільтрування повітря і води, в кераміці і т. д. [39-41]. Якщо вдасться вирішити проблему взаємодії поверхонь ВНТ та полімеру, тобто забезпечити ефективну передачу навантаження з полімерної матриці до ВНТ, то матеріали, якими комбінують пластичність та низьку вартість полімерів з високою електропровідністю та високою міцністю ВНТ, стануть унікальним засобом для вирішення багатьох завдань, що постають перед матеріалознавством.

Вивчення композицій, наповнених ТРГ, дало багато цікавих спостережень, починаючи з різних способів синтезу ВНТ до їх застосування для електромагнітного екранування [42-46], датчиків [47-49], мінімізації електростатичних зарядів [50], інгібіторів легкозаймистості [51], лопатей в'єрових турбін [52], фотоелектричних упаковок [53], електропровідних кабелів [54] та ш. Результати досліджень науковців всього світу відображені в оглядових статтях [55-60] та в монографіях [61-67].

Основним напрямком в розвитку хімії і технології еластомерів в даний час є модифікація полімерів різними добавками, що відкриває можливість отримання композицій з поліпшеними експлуатаційними властивостями [9]. Властивості гум можна істотно змінювати шляхом введення дисперсних наповнювачів різної хімічної природи, форми, розміру і питомої поверхні. В даний час великий науковий і практичний інтерес представляє можливість використання наноструктурованих матеріалів в гумах, зокрема вуглецевих, що володіють особливим комплексом властивостей [10]. Одним з таких перспективних вуглецевовмісних наповнювачів є терморозширений графіт (ТРГ). Дуже цінна якість ТРГ полягає в тому, що його властивості практично не залежать від температури, звичайно, в межах робочих температур. Володіючи всіма позитивними якостями графіту - термостійкістю, хімічною стійкістю, низьким коефіцієнтом тертя ТРГ додатково здобуває зовсім нову

властивість -пластичність, яка залишається властивою йому на весь термін служби.

В роботі [11] показано, що ТРГ має значно складнішу будову (форму черв'яка). Авторами встановлено наявність в лусочках ТРГ розгалужених мереж армуючих стрижнів, що дозволяють черв'якам бути «гнучким графітом», і закріпленими в радіальному напрямку пластин (лусочок).

Аналіз зарубіжної літератури [12-14] показав, що ТРГ використовують в якості модифікатора різних еластомерних матриць: нітрильного, бутадієн-стирольного, етилен-пропіленоксидного та ін. каучуків. Авторами відмічено підвищення міцності, триботехнічних, динамічних, термостійких властивостей модифікованих гум. В роботі [13] встановили інтеркаляцію макромолекул каучуку в міжшаровий простір багат шарових частинок ТРГ, які характеризуються великою відстанню між шарами порівняно з природним графітом, що і слугує підвищенням властивостей модифікованих гум.

В роботі [15] ТРГ використаний в якості наповнювача зменшує кількість активного наповнювача ТВ. Часткова заміна ТВ в рецептурі сумішей на ТРГ привела до підвищення еластичності і триботехнічних характеристик гум.

Таким чином, застосування в полімерних композиціях ТРГ дозволяє сподіватися на отримання адсорбенту нового покоління з поліпшеними експлуатаційними характеристиками [16].

1.4 Висновки до розділу 1

Аналіз літературних джерел показав, що модифікація полімерних матеріалів різними добавками, зокрема ТРГ, відкриває можливість отримання адсорбентів з поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

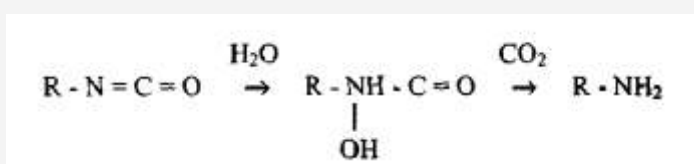
Це є важливим напрямком розробки, оскільки для сучасних адсорбентів пред'являють жорсткі вимоги щодо експлуатації та їх властивостей.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Пінополіуретан

Пінополіуретани одержують при взаємодії ди- та поліізоціанатів з простими та складними гідроксилвмісними поліестерами в присутності води і каталізаторів. Спінюючим агентом є диоксид вуглецю, який виділяється при реакції ізоціанатів з водою :



Як каталізатори в більшості випадків застосовують третинні аміни та оловоорганічні сполуки. Крім вказаних компонентів, в рецептурі пінопластів вводять допоміжні речовини: стабілізатори піни, додаткові спінюючі агенти, регулятори розміру пор, барвники та ін.

Уявну густину пінополіуретанів регулюють кількістю доданої води, і вона тим більша, чим менше води додають. Наприклад, при одержанні пінопластів з уявною густиною $0,032 \text{ г/см}^3$ приблизно 75 % ізоціанатних груп реагують з водою і 25 % - з поліолом. В якості сорбенту нами використовували виготовлені зразки композиційного пінополіуретану, а в якості сорбата індустріальне масло (I-20A). Технологічний процес отримання такого сорбенту здійснюють в кілька стадій. На першій стадії готують дві композиції, одна з яких складається з суміші поліолу з добавками оловоорганічного каталізатору, газоутворювача і поверхнево-активної речовини, а друга - з диізоціанату. На другій стадії зазначені композиції змішують при певному співвідношенні. Відразу після змішування компонентів в реакційній суміші з високими швидкостями протікають одночасно процеси поліконденсації,

спінювання і затвердіння, В
 результаті чого утворюється напівжорсткий композиційний
 газонаповнений полімер з уявною щільністю 8-15 кг/м³ світло-жовтого кольору
 і ефективним розміром пор від 50 до 900 мкм.

Пінополіуретан безпосередньо наносять на металеву поверхню, при цьому
 час гелеутворення складає 45-120 С, а час повного затвердження композиції, що
 використовується, складає до 20 хв..

В табл.2.1 наведені складові поліуретанової композиції для сорбенту.

Таблиця 2.1

Склад пінополіуретанової композиції

№ п/п	Компоненти	Зразки		
		1	2	3
1	Поліол (Лапрол 3603-2-12)	45,0	50,0	55,0
2	2,4- та 2,6-толуїлендіізоціанат (ТДІ-Т-80)	55,0	50,0	45,0

У табл.2.2 наведені результати досліджень фізико-механічних
 властивостей пінополіуретанових композицій.

Таблиця 2.2

Фізико-механічні властивості пінополіуретанових композиційних.

№ п/п	Параметри	Зразки			
		1	2	3	відомі
1	Густина, кг/м ³	100	130	150	200-550
2	Вміст гель-фракцій, %	98,0	98,5	96,2	92
3	Міцність при стисненні, МПа	0,45	0,62	0,85	0,4
4	Міцність на вигіб, МПа	2,5	2,3	2,0	2.0
5	Коефіцієнт теплопровідності, Вт _· м ⁻¹ х К ₋₁	0,1	0,1	0,1	1,16

2.2. Терморозширений графіт, як наповнювач

В даний час адсорбенти з ТРГ застосовують для очищення водних середовищ в таких галузях промисловості, як енергетична, хімічна, нафтодобувна, нафтопереробна, газова, суднобудівна, автомобільна, авіаційна, космічна і багато інших.

Вимоги, що пред'являються до сучасних композиційних матеріалів вельми різноманітні і досить жорсткі: стійкість до широкого спектру середовищ, термостійкість і стійкість до термічного циклювання, високі пружні та міцнісні характеристики, тривалий ресурс роботи і т. д. Незважаючи на це, в останні роки спостерігається тенденція до ще більшого посилення вимог до адсорбентів з ТРГ внаслідок розширення галузей застосування, модернізації технологічних процесів ряду виробництв, технічного переоснащення деяких галузей промисловості.

Властивості ТРГ, в тому числі і механічні характеристики, залежать від наступних факторів: сировини (типу графіту, супутніх руд та ін.), технології окислення (інтеркаляції), технології термічного розширення і технології прокатки.

Унікальне поєднання експлуатаційних властивостей ТРГ, таких як широкий діапазон робочих температур, висока хімічна стійкість, задовільна ущільнююча здатність, сприяє зростанню споживання ущільнень на його основі багатьма галузями промисловості.

Як відомо, ТРГ для виготовлення графітових ущільнень отримують з природного графіту через стадію синтезу інтеркальованого графіту (ІГ). У процесі отримання ТРГ не тільки зберігає всі цінні властивості графіту, а й набуває нових: такі, як надзвичайно низька насипна щільність, більш розвинена поверхня, здатність до формування (прокатці, пресуванню) без додавання в'язучої речовини [18-20]. Неармовані матеріали і ущільнення з ТРГ стійкі на повітрі від 500°C до 550°C [21, 22], в середовищі водяної пари -

до 650°C, в атмосфері і вакуумі - до 3000°C; витримують термоудар, а також низькі температури аж до мінус 240°C [23]. Ці матеріали хімічно стійкі, добре проводять тепло і електрику [21].

Інтеркальований (окислений) графіт - з'єднання впровадження графіту, «напівфабрикат» при отриманні ТРГ. Переважна більшість компаній, що виготовляють гнучкі графітові матеріали, в якості сировини для ТРГ закупають саме ІГ, виробництво якого здійснюється в безпосередній близькості від місця видобутку природного графіту з необхідними властивостями.

У роботах [18, 24-25 та ін.] описано отримання (як правило, в лабораторних умовах) з'єднань впровадження з різних вуглецевих матеріалів з графітовою або близькою їй структурою: природних графітів (різного гранулометричного складу від різних родовищ), штучних графітів, графітних вуглецевих волокон, піролітичного графіту, шунгіту, антрацитів, вугілля та інших вуглецевих матеріалів.

Залежно від призначення кінцевого продукту в якості агентів для інтеркаляції графіту відповідно до джерел [18, 26-29 та ін.] можуть бути використані: лужні метали, хлориди і фториди деяких металів, фтор, кисень, кислоти і інші речовини.

Інтеркалювання кислотами найчастіше проводять у присутності окислювача: перекису водню, біхромату калію, оксиду хрому (VI), перманганату калію, персульфату амонію і т. д. Інтеркалювання лужними металами проводять під високим тиском у запаяних ампулах. По механізму реакції розрізняють хімічне і електрохімічне (методом анодного окислювання) інтеркалювання.

Найбільш технологічним для отримання ТРГ визнаний [26, 27, 30-31 та ін.] бісульфат графіту (точніше, продукт його гідролізу), склад якого може бути описаний формулою $C_x^+(HSO_4)^- \cdot n H_2SO_4$, де $x = 24, 48, 96$ і т. д. [32].

Процес інтеркаляції зводиться до впровадження молекул і іонів сірчаної кислоти в присутності окиснювача (зазвичай - перекису водню, біхромата калію, перманганату калію, азотної кислоти) між шарами кристалічної решітки графіту. При цьому відбувається збільшення міжшарової відстані вуглецевої матриці (рис.2.1 і рис. 2.2).

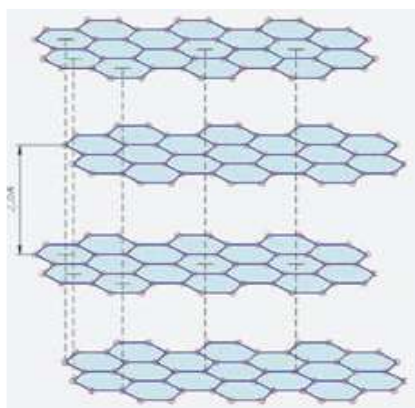


Рис. 2.1. Схема кристалічних ґрат графіта

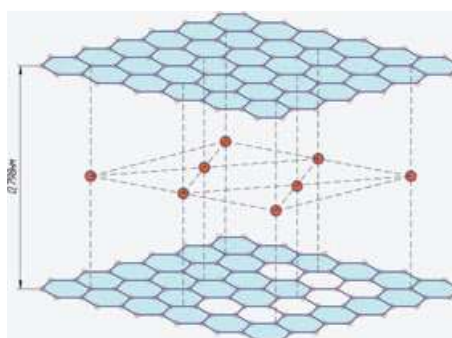


Рис. 2.2. Схема кристалічних ґрат інтеркальованого графіта

Розподіл шарів впроваджених речовин (в даному випадку - H_2SO_4) між вуглецевими шарами прийнято називати ступенями впровадження (рис.2.3), де синім кольором зображені вуглецеві шари; червоним - шари впроваджених речовин.

При першому ступені впровадження, коли досягається максимальна концентрація введеної речовини, вуглецеві шари послідовно чергуються з шарами впровадженої речовини. При другому ступені шари чергуються з двома вуглецевими шарами, при третьому - з трьома вуглецевими шарами і т. д.

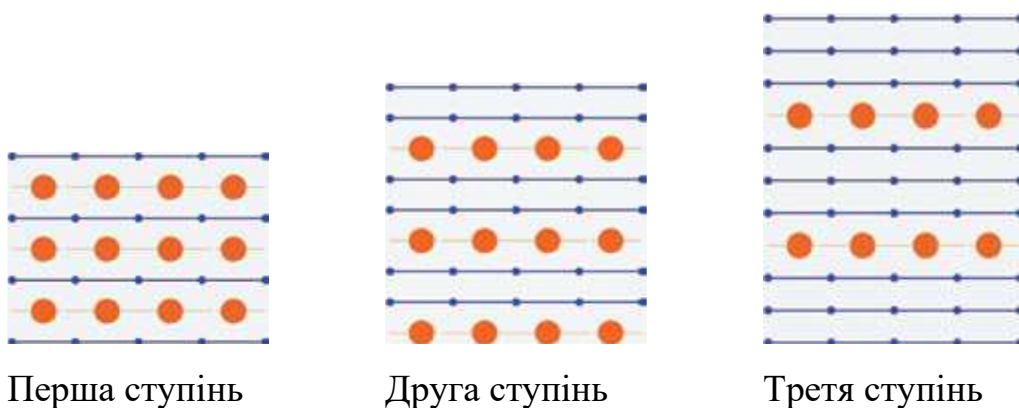


Рис. 2.3. Схема розташування шарів в ІГ різних ступенів впровадження

Всього ступенів впровадження може бути до 10-11 [27]. Повнота заповнення міжшарових просторів визначається ступенем тривимірного впорядкування вуглецевої матриці (наприклад, графіт або кокс) і наявністю дефектів в ній.

Більшість видів ІГ при швидкому нагріванні до високих температур утворюють ТРГ [27].

При отриманні ТРГ, призначеного для виготовлення графітових ущільнювачів, застосовують крупнолускатий природний графіт, інтеркальований сірчаною кислотою, відмитий від кислоти, що прореагувала і просушений.

Готовий ІГ піддають короткочасній термообробці при температурі від 900°C до 1500°C. Отриманий таким чином ТРГ має насипну щільність 1-4 г/дм³ (за деякими даними - до 8-10 г/дм³) і питому поверхню 30-80 г/м² в залежності від морфологічних особливостей вихідного графіту. На рис. 2.4 наведена фотографія частинок ТРГ.



Рис. 2.4. Частинки ТРГ

В процесі термічного розширення ІГ вплив продуктів деструкції введеної сірчаної кислоти призводить до збільшення розмірів кристалітів графіта по осі з в 300-500 разів і утворення червоподібних частинок ТРГ. На рис. 2.5 наведені зображення лусочок ІГ і одна з частинок отриманого з них ТРГ (ступінь розширення $> 750 \text{ см}^3/\text{г}$).



Рис. 2.5. Лусочки ІГ та червоподібна частинка ТРГ

Електрохімічний синтез ТРГ з кислотами. Утворення ІЗГ засноване на особливості плоско-паралельної структури графіту. Як відомо [38-40], у вуглецевих гексагонах, що утворюють поліаренові площини, атоми вуглецю пов'язані рівноцінними ковалентними σ -зв'язками. Енергія зв'язку оцінюється в 2,6-3,2 ЕВ. Вуглецеві площини взаємодіють між собою за рахунок часткового перекривання орбіталей π -електронів, це Ван-Дер-Ваальсові сили, і енергія зв'язку в цьому випадку становить 0,3-0,4 ЕВ, що на порядок нижче енергії зв'язку між атомами в вуглецевих площинах. Така енергетична анізотропія передбачає можливість інтеркалювання атомів, іонів, молекул в міжшаровий простір графіту з збереженням поліаренових площин.

За типом взаємодії впроваджених компонентів (інтеркалату) з вуглецевими площинами розрізняють ковалентні ІЗГ, коли утворюються міцні σ -зв'язки і π -комплексні ІЗГ, в яких вуглецеві площини не деформуються. Останні, в свою чергу, поділяються залежно від заряду вуглецевих площин на донорні та акцепторні. ІЗГ з кислотами, коли в міжшарових просторах знаходяться аніони кислот, а вуглецеві сітки набувають розподілений позитивний заряд, відносяться до акцепторних.

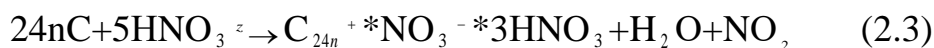
В залежності від ступеня заповнення інтеркалатом графітової матриці прийнято розрізняти ІЗГ першого ступеня (максимальне заповнення), коли інтеркалат знаходиться в кожному міжшаровому просторі, II ступінь - заповнення кожного другого простору, III ступінь - кожного третього та ін. СІГ з кислотами часто називають кислими солями графіту, так як позитивно заряджені вуглецеві шари виконують функції макрокатиона. За загальноприйнятим класичним уявленням склад солей графіту можна виразити загальною формулою:

$$C_{24n}^{+} * A^{-} * mHA, \quad (2.1)$$

де n - номер ступені СІГ; m - кількість впроваджених молекул кислоти.

Відомі сполуки з достатньо широким рядом кислот H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$, HF , HBF_4 , H_3FO_4 , $H_2S_2O_8$ та ін.), з яких найбільш поширеними в дослідницькій та виробничій практиці є $C_{24n}^{+} * HSO_4^{-} * 2-3 H_2SO_4$ (бісульфат графіту) та $C_{24n}^{+} * NO_3^{-} * 2-3 HNO_3$ (нітрат графіту).

Промислове виробництво бісульфату (БГ) і нітрату графіту (НГ) виконують окисненням вуглецевої сировини в концентрованих H_2SO_4 або HNO_3 . В сірчану кислоту додатково вводять окиснювач (HNO_3 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, H_2O_2), в азотній кислоті на окиснення графіту витрачається деяка частина HNO_3 . Хімічний синтез БГ і НГ можна описати наступними реакціями:



В загальному вигляді, згідно реакцій (2.2; 2.3), окиснювач, адсорбуючись на поверхні графітних частинок, відновлюється з поглинанням вільних електронів вуглецевих сіток. В результаті цього вони набувають позитивний заряд, для нейтралізації якого з розчину кислоти міжшарового простору втягуються аніони (HSO_4^{-} ; NO_3^{-}). Разом з аніонами через

наявність водневих зв'язків відбувається проникнення 2-3 молекул кислоти [39].

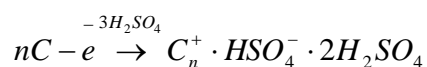
Окиснення вуглецевої матриці можна здійснити анодною поляризацією графіту. Механізм утворення СІГ при цьому не змінюється, склад і структура одержуваних сполук хімічними та електрохімічними методами ідентичні. Електрохімічний синтез досить широко використовується в дослідницьких цілях із застосуванням компактних зразків графіту. Анодне одержання ІЗГ у порівнянні з хімічним синтезом дозволяє використовувати менш концентровані розчини кислот, отримувати найбільш чисті сполуки, вести процес в керованому режимі.

Електрохімічний синтез БГ виконують з використанням електродів з пластинок піролітичного графіту. М'яка (невеликі струми) гальваностатична анодна поляризація компактних графітових електродів в концентрованій H_2SO_4 призводить до ступінчастого підйому потенціалу електрода, що відображає послідовне одержання БГ різних ступенів, щодо ртутно-сульфатного електрода порівняння.

Оцінюючи весь комплекс поверхневих та об'ємних реакцій, що відбуваються при анодному окисненні графіту в концентрованій H_2SO_4 з метою одержання БГ можна виділити наступні стадії:

1. Поверхневі реакції, обумовлені переважно окисненням функціональних груп, так званий індукційний період, в результаті якого відбувається підготовка графітової матриці до інтеркалювання.

2. Безпосередньо інтеркалювання (об'ємні реакції), полягає в електрохімічному формуванні макрокатіонів на вуглецевих сітках та дифузії аніонів і молекул кислоти в простір між поліаренових шарів. Процес протікає за схемою:



З послідовним утворенням вищих ступенів СІГ до повного насичення графітової матриці, тобто до утворення сполуки І ступеня $C_{24n}^{+} * HSO_4^{-} * 2H_2SO_4$.

Переокиснення БГ першого ступеня (об'ємні реакції), супроводжується підвищенням ступеня окиснення поліаренових шарів до C_{12-8} з можливою електрохімічною димеризацією іонів HSO_4^{-} в міжшарових просторах.

Виділення кисню (поверхневі реакції) за рахунок анодного окиснення води. Причому кисень може виділятися як у вигляді O_2 , так і в CO , CO_2 [40].

Послідовність і поєднання швидкостей наведених стадій залежить від багатьох факторів. Як вже зазначалося, при невисокій анодній поляризації графіту в концентрованій H_2SO_4 стадії будуть протікати послідовно. Істотне збільшення струму, зниження концентрації кислоти може призвести до того, що після індукційного періоду стадії 2-3 будуть реалізовані послідовно, причому швидкість об'ємних і поверхневих реакцій можуть сильно відрізнятися.

БГ електрохімічним методом може бути одержаний в широкому інтервалі концентрацій, при цьому зі збільшенням в електроліті вмісту води понад 20% зростає дефектність графітової матриці і підвищується на поверхні графіту вміст кисневмісних поверхневих груп.

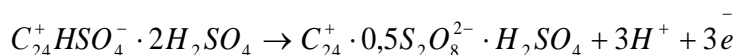
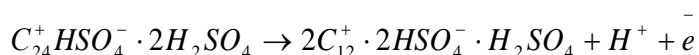
Для отримання НГ електрохімічна технологія дає ще більш суттєві переваги. Граничною концентрацією HNO_3 в графіті є концентрація в 75%, коли можливе отримання п'ятої ступені НГ. Максимально можливий ступінь заповнення графітової матриці в хімічному способі — це другий ступінь ІЗГ. Електрохімічним способом вдається синтезувати першу сходинку НГ. НГ з класичною структурою можливо синтезувати анодною обробкою графіту в розчинах HNO_3 з концентрацією не менше 65%. У більш розбавлених розчинах (від 20% до 55 %) протікає одночасне утворення ІЗГ та

його гідроліз, сприяючи окисненню графіту. Отриманий з таких сполук ТРГ має характерний чорний колір.

НГ електрохімічним способом можна одержати в інтервалі концентрацій HNO_3 від 1% до 70 %. Утворення терморозширених сполук НГ фіксувалося за зростанням об'єму отриманих зразків, що піддаються швидкому нагріву (до 900°C). Насипна густина ТРГ при цьому для кращих зразків досягала 16 г/дм^3 , що вказує на невисокий ступінь розширення, а отже — на неповний ступінь заповнення графітової матриці.

Згідно з літературними даними, при зниженні концентрації кислот (H_2SO_4 , HNO_3) в електроліті при анодній поляризації графіту комплекс реакцій, що протікають може значно змінюватися. Поряд з реакцією інтеркалювання аніонами кислот, можливо введення молекул води, гідроліз, що протікає у вигляді обмінної реакції, виділення кисню, переокиснення ІЗГ. Можливість поєднання перерахованих реакцій передбачає отримання широкого спектру сполук з різними властивостями.

Значною мірою комплекс анодних реакцій залежить від режиму обробки графіту. Подальше (після отримання І ступеня) окиснення буде призводити до переокиснення $\text{C}_{24}^+ \cdot 2\text{HSO}_4^-$, яке супроводжується зростанням потенціалу електрода:



Введення синтезу при потенціостатичній анодній поляризації дозволяє уникнути переокиснення БГ. Експоненційний розподіл струму, що реєструється одночасно з зміною товщини шару дисперсного графіту, дозволяє виявити стадії процесу.

Механізм термічного розширення. В процесі термолізу ІГ, після досягнення температур 400°C - 600°C частки набувають форму, яка сприяє максимальному видаленню летких продуктів деструкції з поверхні [33]. З підвищенням температури процес переміщується з поверхні частинок в

об'єм, при цьому відбувається зміна форми частинок аж до червоподібної. Видалення летких речовин з внутрішнього об'єму частинок ІГ передують утворення газових бульбашок. Наростання тиску газу в них зі збільшенням температури призводить до наступних деформацій графітових шарів при тепловому ударі: утворенню тріщин в лусочках і скручування шарів. Крім того, в процесі термічного розширення відбувається розщеплення кристалітів по осі α [27].

Структура часток ТРГ, знята за допомогою оптичного (МБС), растрового електронного (РЕМ) і трансмісійного електронного (ТЕМ) мікроскопів зображена на рис. 2.6, рис.7а і рис.7б.

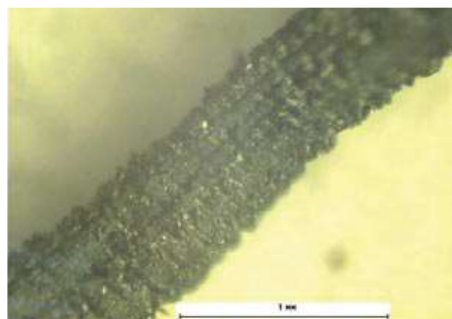
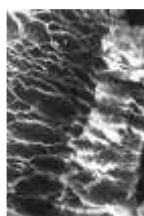


Рис. 2.6. Частинка ТРГ (60, МБС)



а ($\times 700$)



б

Рис. 2.7. Мікроструктура ТРГ

Одна з найважливіших технічних характеристик ТРГ - ступінь розширення - залежить від ступеня впорядкованості кристалічної структури вихідної матриці, властивостей впровадженої речовини, ступеня впровадження, товщини лусочки вихідного графіту, кінцевої температури і швидкості термолізу.

Формування ТРГ. З метою отримання графітових ущільнень червоподібні частки ТРГ (ТРГ-пух) формують методом прокатки без

додавання сполучного в фольгу або картон (прокладки) необхідної товщини або пресують.

Процес формування ТРГ [20, 34-35] носить стадійний характер. Автори [35] провели дослідження процесу одностороннього формування ТРГ деформаційно-спектральним методом на зразках циліндричної форми. За даними досліджень, на початковій стадії формування при щільності $0,1 \text{ г / см}^3$ (100 кг / м^3) червоподібні частки ТРГ пластично деформуються на тлі розвиненої системи дефектів суцільності у вигляді пор. При зміні щільності від $0,2 \text{ г/см}^3$ до $0,3 \text{ г/см}^3$ процес формування ТРГ супроводжується руйнуванням частинок на великі фрагменти. При збільшенні ж щільності від $0,3 \text{ г / см}^3$ до $\sim 0,6 \text{ г / см}^3$ значної перебудови структури поверхневого шару зразка не відбувається. При подальшому збільшенні щільності до $\sim 0,8 \text{ г / см}^3$ утворюється середньофрагментарна структура (в результаті руйнування великих фрагментів). Результати дослідження характеристик формованих зразків при зміні щільності від $\sim 0,8 \text{ г / см}^3$ до $\sim 1,0 \text{ г / см}^3$ свідчили про утворення матеріалу, однорідного по всьому об'єму.

Авторами [34] встановлено, що морфологія і дефектність структури частинок ТРГ істотно впливають на кінетику процесу їх деформування, і ці фактори необхідно враховувати при виборі технологічних умов отримання і формування матеріалів з ТРГ.

Існує думка, що речовини, що утворюються при термічному розширенні ІГ, беруть участь в процесі формування ТРГ [20]. Причому під речовинами, що утворюються при термолізі слід розуміти не тільки продукти деструкції інтеркалата (як правило, H_2SO_4), але і безліч інших з'єднань [36, 37]. Беручи до уваги схильність графіту до адсорбції газоподібних речовин і до утворення поверхневих сполук, а також дані про зміну його структури після видалення домішок, можна припустити, що для ряду адсорбованих на ТРГ з'єднань повинен існувати інтервал концентрацій, нижче якого матеріал втрачає здатність до формування без добавки сполучного.

Як вже було сказано вище, неармовані матеріали з ТРГ виготовляють методом прокатки без додавання сполучного. Деякі види ущільнень (багат шарові прокладки і ін.) виготовляють із застосуванням сполучних і армуючих елементів (металевих, полімерних і ін.), а також модифікуючих елементів (інгібіторів корозії або окиснювачів, анти-адгезійних добавок і покриттів та ін.) [41-43].

Нижче наведені деякі характеристики неармованої фольги з ТРГ і графітової прокладки хорошої якості:

- висока хімічна стійкість в більшості середовищ, крім сильних окиснювачів (в першу чергу, таких як олеум, концентровані кислоти: сірчана, азотна і хромована);
- працездатність при робочих тисках до 40 МПа (є прецеденти використання до 100 МПа в спеціальних конструкціях);
- високі пружні характеристики: модуль Юнга при стисненні - від 100 до 200 МПа (на практиці спостерігається залежність від щільності);
- газопроникність перпендикулярно поверхні прокатки близька до нуля (порядку 10^{-6} см³ · см/см² · с · атм. по азоту);
- електропровідність близько 10^5 (Ом · м)⁻¹;
- коефіцієнт тертя по сталі (у вологій атмосфері) від 0,06 до 0,12 (за даними від різних джерел);
- міцність на розрив: $\geq 4,5$ МПа при щільності 1,0 г / см³; $\geq 3,5$ МПа при щільності 0,8 г / см³; $\geq 7,0$ МПа при щільності 1,4 г / см³ і т. д.

2.2. Методи дослідження

1. Метод визначення міцнісних властивостей при розтягуванні.

Визначення міцнісних властивостей виконують за ГОСТ 270-75 [44].

Випробування проводять при температурі (23 ± 2) ° С і швидкості руху активного захвату (500 ± 50) мм / хв.

Допускається проводити випробування при підвищених температурах рекомендованого ряду: 70 ± 2 ; 100 ± 2 ; 125 ± 2 ; 150 ± 2 ; 200 ± 3 ; 250 ± 5 ° С.

Рекомендується випробування зразків типу V проводити зі швидкістю руху активного захвату (1000 ± 50) мм / хв.

Зразок в формі лопатки закріплюють в захопленнях машини за установочними мітками так, щоб вісь зразка співпадала з напрямом розтягнення. Машина розривна випробувальна, тип РМІ-250 зображена на рис. 2.8.



Рис. 2.8. Машина розривна випробувальна, тип РМІ-250

Перевіряють нульові установки приладів, що вимірюють силу і подовження, і пускають у хід механізм розтягування. В ході безперервного розтягування зразка фіксують силу, відповідну заданим подовженням.

У момент розриву зразка фіксують силу і відстань між мітками для зразків лопаток або відстань між центрами роликів для зразків кілець.

Умовну міцність (f_p) в Мпа (кгс/см²) зразків лопаток розраховують за формулою:

$$f_p = \frac{P_p}{d \cdot b_0}, \quad (2.4)$$

де P_p - сила, що викликає розрив зразка, МН (кгс);

d - середнє значення товщини зразка до випробування, м (см);

b_0 - ширина зразка до випробування, м (см).

Відносне подовження (ε_p) при розриві зразків лопаток розраховують за формулою:

$$\varepsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

де l_p - відстань між мітками в момент розриву зразка, мм;

l_0 - відстань між мітками зразка до випробування, мм.

2. Визначення твердості.

Твердість по Шору - метод вимірювання твердості матеріалів. Використовується для виміру твердості таких матеріалів як: пластмаса, еластomers, каучуки та продуктів їх вулканізації.

Метод вимірює глибину вдавнення і шкала були запропоновані Альбертом Ф. Шором в 1920-х роках. Він же розробив вимірювальний прилад - званий дюрометром. Твердість по Шору позначається у вигляді числового значення шкали, до якого приписується буква, яка вказує тип шкали з явним зазначенням назви методу вимірювання твердості або приладу.

Метод дозволяє вимірювати глибину початкового вдавнення, глибину вдавнення після заданих періодів часу або і те й інше разом.

Метод є емпіричним випробуванням. Не існує простої залежності між твердістю, яка визначається за допомогою даного методу, і яким-небудь фундаментальною властивістю випробуваного матеріалу.

Метод відрізняється порівняно великим розкидом значень результатів вимірів, але зручний своєю простотою (у тому числі конструкцією

вимірювального приладу) і оперативністю проведення вимірювань, дозволяючи проводити їх, у тому числі на готових виробах, великогабаритних деталях і криволінійних поверхнях досить великих радіусів. Через що набув широкого поширення у виробничій практиці.

Визначення твердості по Шор А визначають за ГОСТ 263-98 [45].

Перед випробуванням зразки кондиціонують при температурі $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ не менше 1 год, при цьому вони повинні бути захищені від дії прямих сонячних променів.

Випробуваний зразок поміщають на гладку горизонтальну поверхню. Твердомер встановлюють на зразок без поштовхів і ударів в перпендикулярному положенні так, щоб опорна поверхню майданчика стикалася із зразком.

Відлік значення твердості проводять за шкалою приладу після закінчення 3с з моменту притиснення приладу до зразка.

Для зразків, у яких спостерігається подальше виразне занурення ідентора, показник відраховують після закінчення $(15 \pm 1) \text{с}$, що обумовлюють в нормативно-технічній документації на гуми, гумові вироби та методи їх випробувань.

Твердість вимірюють не менше, ніж у трьох точках у різних місцях кожного зразка. За результат випробування приймають середнє арифметичне всіх вимірювань, округлене до цілого числа. Допустиме відхилення кожного вимірювання від середнього арифметичного значення не повинно перевищувати ± 3 одиниці. Непорівнянними є результати, отримані при випробуванні:

- зразків, виготовлених різними способами;
- зразків різної товщини;
- зразків, що складаються з різного числа шарів;
- зразків і виробів при відліку показника через 3 і 15 с [45].

Дослідження ефективності очищення водних середовищ від нафтопродуктів проводили по сорбції емульгованих и розчинених в воді

вуглеводами отриманими зразками пінополіуретанів, вимірюванням їх концентрації та швидкості поглинання.

2.4.Висновки до розділу 2

Було встановлено, що до складу полімерного піно композиту входять поліуретан та ТРГ. Завдяки великим адсорбційним характеристикам ТРГ в широкому інтервалі температур його використовують для чищення водних середовищ..

Отриманні експериментальні зразки досліджують згідно ГОСТ 270-75 та ГОСТ 263-98.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Дослідження отриманих експериментальних зразків

Нами розроблено ефективний синтетичний сорбент на основі продуктів поліконденсації модифікованих поліестерів. Отриманий матеріал являє собою пористий полімерний композит з мембранної структурою, гідрофобна полімерна матриця якого містить полярні уретанові, амідні, складноестерні, прості етерні, сечовинні групи, а також ароматичні та аліфатичні радикали, що обумовлює їх ефективну сорбцію як неполярних, так і полярних вуглеводневих молекул. Газоструктурні елементи є транспортними каналами, по яких молекули сорбату проникають всередину пінополіуретану.

Особливості хімічної будови і геометрії газоструктурних елементів пінополіуретану, забезпечують його унікальні властивості. Розроблений сорбент з великою швидкістю і у великих обсягах ефективно поглинає нафту - 35 кг / кг, бензин - 50 кг / кг, дизельне паливо - 50кг/кг, органічний розчинник -60кг/кг.

Високу сорбційну здатність пінополіуретанів неможливо пояснити тільки за допомогою адсорбційного механізму, оскільки володіючи невеликою питомою поверхнею ($0,8 - 0,3 \text{ м}^2 / \text{г}$) вони здатні концентрувати 13-20 г вуглеводнів на грам пінополіуретану.

3.2. Аналіз та оцінка отриманих результатів

Результати показали, що введення 2 мас. ч. ТРГ в композицію призводить до підвищення фізико-механічних показників (зразок №2). Максимальну умовну міцність і максимальне відносне подовження має композит з вмістом ТРГ 2 мас. ч. Композит такого складу має найбільшу енергію зв'язків в полімерній матриці. При подальшому збільшенні вмісту

ТРГ до 5 мас. ч. фізико-механічні показники зменшуються, тобто енергія зв'язків в полімерній матриці поступово руйнується. Залежності умовної міцності та відносного подовження при розриві від мас. ч. введеного ТРГ зображені на рис. 3.1 та рис.3.2.

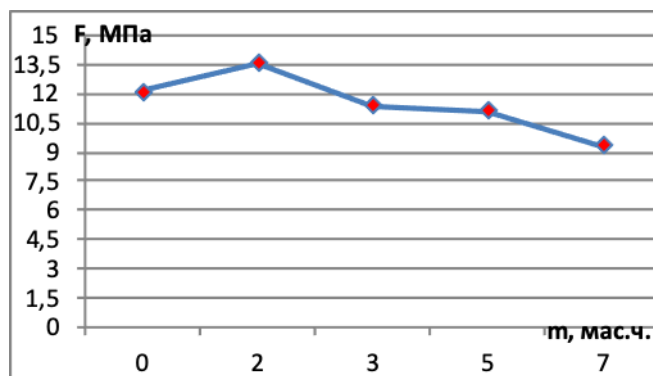


Рис. 3.1. Залежність умовної міцності від мас. ч. ТРГ

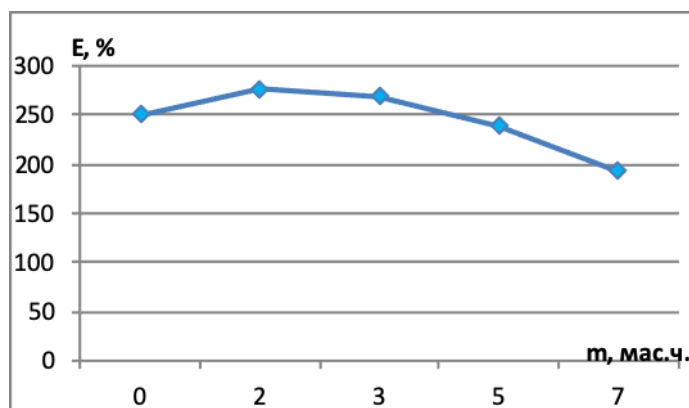


Рис. 3.2. Залежність відносного подовження при розриві від мас. ч. ТРГ

У зв'язку з цим в даній роботі представлені результати досліджень міжфазної взаємодії полімерної матриці пінополіуретанів з емульгованими і розчиненими у воді вуглеводнями. В якості сорбенту використовували зразки композиційного пінополіуретану, а в якості сорбата - індустріальне масло (І-20А), розчинена і емульгована у воді. Кінетика вилучення масла сорбентом при різній температурі водного середовища представлена на рис.31.

Обчислена з температурної залежності початкової швидкості витягання пінополіуретанової матриці масла енергія активації складає приблизно 1,0 кДж / моль, що свідчить про незначний вплив температури на швидкість концентрування масла. Аналіз представлених результатів (табл.3.1) показав, що композит з

великими швидкостями витягує і концентрує емульговані і розчинені у воді вуглеводні (96,0-98,5% витягується масла), причому протягом перших 5 хв концентрація масла знижується в 25-30 раз, через 30-45 хв вона досягає значень 1,0-0,3 мг / л.

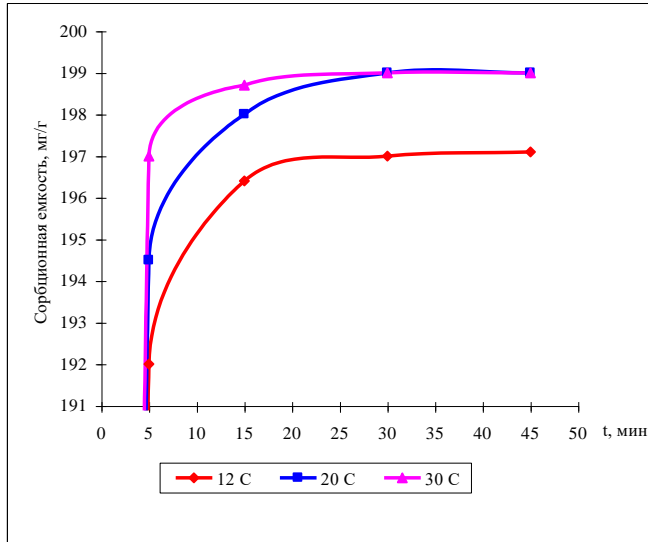


Рис.3.1. Кінетика сорбції масла з водного середовища при різних температурах

Таблиця 3.1

Концентрація і швидкість поглинання олії з водного середовища

t,хв.	12°С		20°С		30°С	
	С, мг/л	dc/dt,мг/л·с ⁻¹ (початкова)	С, мг/л	dc/dt,мг/л·с ⁻¹ (початкова)	С, мг/л	dc/dt,мг/л·с ⁻¹ (початкова)
0	200,0	$6,4 \cdot 10^{-1}$	200,0	$6,5 \cdot 10^{-1}$	200,0	$6,6 \cdot 10^{-1}$
5	8,0		5,5		3,0	
15	3,5		2,0		1,3	
30	2,5		1,0		0,7	
45	1,0		0,3		0,3	

На рис.3.2 наведена ізотерма сорбції олії з водного об'єму газонаповненим поліуретаном. Залежність сорбції масла з обсягу води від концентрації носить лінійний характер. Проскакування масла при проходженні водного потоку через фільтр при одноразовому

завантаженні сорбенту (25г) спостерігалось поглинання сорбенту 13 г / г, хоча гранична ємність сорбенту по маслі при цій температурі в статичних умовах дорівнює 20 г / м.

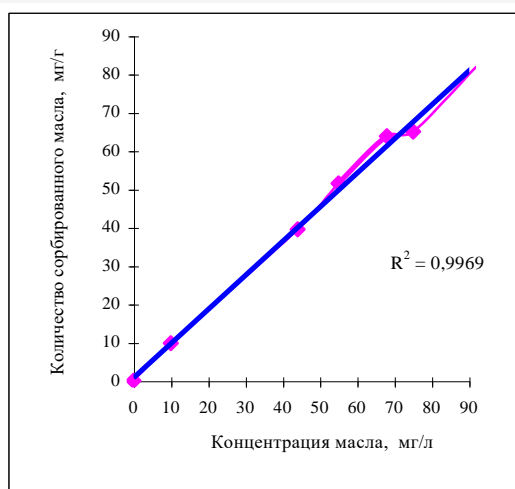


Рис. 3.2. Ізотерма сорбції

Беручи до уваги невелику питому поверхню 0,8-0,3 м² / г дослідженого пінополіуретану, важко пояснити з допомогою адсорбційного механізму досить велику сорбційну ємність його при поглинанні розчинених і емульгованих вуглеводнів.

На наш погляд це зумовлено особливостями фізико-хімічної будови полімерної матриці поліуретанів, що складається з полімерних блоків різної хімічної природи, в яких містяться гнучкі сегменти поліефіру і жорсткі ароматичні уретанові ділянки, а також велику кількість полярних груп. Наявність відкритих пір в пінопласті забезпечує доступ сорбованості речовини в середину сорбенту, що призводить до вилучення сорбата не тільки за рахунок адсорбції (поглинання поверхнею), але і в результаті абсорбції (поглинання всім об'ємом пінополіуретану). Мабуть, пінополіуретани сорбують, розчиняючи поглинені речовини в своїх мембранах, причому майже вся полімерна матриця пінопласту, приймає участь в сорбції. Різноманіття функціональних груп полімерної матриці зумовлює виникнення міжмолекулярних ван-дер-ваальсових і водневих зв'язків, що розрізняються між собою природою і величиною енергії взаємодії.

3.3. Висновки до розділу 3

Згідно отриманих експериментальних залежностей ТРГ введений в кількості 2 мас. ч. має найбільш максимальні значення фізико-механічних властивостей адсорбенту. При подальшому введенні ТРГ спостерігалось зменшення показників умовної міцності та відносного подовження при розриві. Це обумовлюється руйнування зв'язків в полімерній композиції.

РОЗДІЛ 4

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

Мета дипломного проектування в галузі охорони праці – показати вміння виявляти небезпечні та шкідливі виробничі чинники і запроваджувати відповідні заходи щодо профілактики аварійних ситуацій, виробничого травматизму і профзахворювань.

Охорона праці - це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я і працездатності людини в процесі трудової діяльності; діюча на підставі відповідних законодавчих та інших нормативних актів система соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, що забезпечують збереження здоров'я і працездатності людини в процесі праці.

4.1. Аналіз умов праці

4.1.1. Організація робочого місця

Організацією робочого місця називається система заходів щодо оснащення робочого місця засобами і предметами праці та їх розміщення в певній послідовності в просторі. Раціональне планування робочого місця забезпечує зручну робочу позу, можливість застосування передових прийомів і методів праці, мінімальні траєкторії рухів робітника і рухів предметів праці, дотримання суворої послідовності, при якій один елемент роботи плавно безпосередньо переходить в інший.

Санітарними нормами передбачено, що на кожного робітника повинно припадати не менше $4,5 \text{ м}^2$ виробничої площі при висоті приміщення $3,2 \text{ м}$. Об'єм виробничого приміщення на кожного працюючого повинен бути не менше 15 м^3 .

Виконання експерименту дипломної роботи проводилося в лабораторії яка має наступні розміри $7 \times 5 \times 3,5$, площею 35 м^2 та об'ємом $122,5 \text{ м}^3$. В даній лабораторії працювали дві особи. Це дає змогу говорити, про дотримання санітарних норм.

Виконання дипломної роботи пов'язано з використанням токсичних розчинників, а також з застосуванням електрообладнання напругою, що не перевищує 220В змінного струму. Проведення експериментальної частини роботи здійснювалось в умовах можливого впливу хімічних реагентів, електричного струму, а також інших факторів, що визначаються санітарно-гігієнічними показниками виробничого приміщення.

4.1.2. Мікроклімат приміщення

Мікроклімат виробничих приміщень - умови внутрішнього середовища цих приміщень, що впливають на тепловий обмін працюючих з оточенням шляхом конвекції, кондукції, теплового випромінювання та випаровування вологи. Ці умови визначаються поєднанням температури, відносної вологості та швидкості руху повітря, температури оточуючих людину поверхонь та інтенсивністю теплового (інфрачервоного) опромінення.

Значення параметрів мікроклімату суттєво впливають на самопочуття та працездатність людини і, як наслідок цього, рівень травматизму.

Мікроклімат нормують враховуючи період року (теплий, холодний); характер виробничого приміщення (з незначним надлишком тепла – менше або дорівнює $23 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ або зі значним надлишком тепла – більше $23 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$; ступінь важкості робіт – легка, середньої важкості, важка.

Експеримент дипломної роботи проводився в холодний період року і його можна віднести до категорії робіт «легка, Іб». До категорії Іб належать роботи, що виконуються сидячи, стоячи або пов'язані з ходінням та супроводжуються деяким фізичним напруженням, при яких витрата енергії дорівнює 141-175 Вт (121-150 ккал/год).

Параметри мікроклімату приміщення

Обмірювані параметри мікроклімату робочої зони.	$t^0 \text{ } ^\circ\text{C}$	$V, \text{м/с}$	$\varphi, \%$
	22	0,1	50
Нормативні (оптимальні) параметри мікроклімату робочої зони.	$t_n^0 \text{ } ^\circ\text{C}$	$V_n, \text{м/с}$	$\varphi_n, \%$
	21-23	0,1	40-60

Таким чином, можна зробити висновок, що мікроклімат приміщення відповідає оптимальним умовам згідно ГОСТ 12.1.005-88. [47, 48]

4.1.3. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

Шкідливими називаються речовини, що при контакті з організмом можуть викликати захворювання чи відхилення від нормального стану здоров'я, що виявляються сучасними методами як у процесі контакту з ними, так і у віддалений термін, в тому числі і в наступних поколіннях. Шкідливі речовини проникають в організм у виді пару, газів, рідин, аерозолів, з'єднань, сумішей через органи подиху, шлунково-кишковий тракт і неушкоджену шкіру. Проте основним шляхом надходження є легені. Крім

гострих і хронічних професійних отруєнь промислові отрути можуть бути причиною зниження стійкості організму і підвищеної загальної захворюваності.

Шкідливі речовини, що потрапили в організм людини спричиняють порушення здоров'я лише в тому випадку, коли їхня кількість в повітрі перевищує граничну для кожної речовини величину, згідно ГОСТ 12.1.005-88. Під гранично допустимою концентрацією (ГДК) шкідливих речовин в повітрі робочої зони розуміють таку концентрацію, яка при щоденній (крім вихідних днів) роботі на протязі 8 годин чи іншої тривалості (але не більше 40 годин на тиждень) за час всього трудового стажу не може викликати професійних захворювань або розладів у стані здоров'я.

При виконанні експерименту дипломної роботи було використано толуол в якості розчинника. Толуол відноситься до отрут загальнотоксичної політропної дії, однак найсуттєвіші зміни спостерігаються з боку систем кровотворення.

Застосовується як розчинник фарб, розріджувача для лаків, у виробництві вибухових речовин, барвників. Проникає в організм через шкіру. В організмі толуол окислюється з утворенням бензойної, гіпурової кислоти або глюкуронідів. У високих концентраціях пари толуолу діють наркотично. Толуол діє на нервову систему сильніше, ніж бензол, але значно слабше, ніж бензол, впливає на кровотворення.

Гостре отруєння толуолом можливо в аварійних ситуаціях. Основні симптоми: головний біль, запаморочення, нудота, частий малий пульс, падіння кров'яного тиску.

У важких випадках- судоми, втрата свідомості, колапс. Відомі смертельні випадки в результаті паралічу вищих нервових відділів при дії високих концентрацій толуолу. Клінічна картина хронічного отруєння (вплив концентрацій у 5-10 разів вище ГДК) характеризується головним болем, запамороченням, загальною слабкістю, швидкою стомлюваністю, підвищеною нервовою збудливістю,

нудотою, неприємними відчуттями і болями в області серця; нерідко спостерігаються носові кровотечі. У складі периферичної крові відзначаються зміни білої і червоної крові (зменшення кількості еритроцитів, зміна їх величини і форми, лімфоцитів, зсув лейкоцитарної формули вліво, іноді зменшення або збільшення загальної кількості лейкоцитів). У жінок може порушуватися менструально-оваріальний цикл. Іноді спостерігається сухість шкіри, тріщини, дерматити. ГДК толуолу 50 мг/м³.

Визначення концентрації шкідливої речовини

Після закінчення виміру результат вимірювання концентрації шкідливої речовини приводять до нормальних умов:

- температура 293 К(20°C)
- атмосферний тиск 101,3 кПа (760 мм рт.ст)

Концентрацію C_H за нормальних умов мг/м³ обчислюють за формулою:

$$C_H = C_{\text{вим}} \frac{(273+t^\circ) \times 101.3}{293 \times P} \times K \quad (4.1)$$

Де $C_{\text{вим}}$ –результат вимірювання концентрації при температурі повітря $t^\circ\text{C}$ і атмосферному тиску P (кПа);

K – поправочний коефіцієнт,що враховує вплив температури швидкість забарвлення індикаторного порошку в трубках.

Умови досліду:

Шкідлива речовина: толуол

Клас небезпеки за ГОСТ 12.1.007-76 -3й

Температура повітря $t^\circ=22^\circ\text{C}$

Атмосферний тиск, $P=752$ (мм.рт.ст) =100,26(кПа)

Гранично допустима концентрація за ГОСТ 12.1.005-76:

ГДК =5мг/м³

При визначенні концентрації шкідливих речовин поправочний коефіцієнт приймають 1.

$K=1$.

$$C_H = C_{\text{вим}} \frac{(273+t^{\circ}) \times 101.3}{293 \times P} \times K = \frac{(273+t^{\circ}) \times 760}{293 \times P} \times K = 4 * \frac{(273+22) \times 760}{293 \times 752} \times 1 = 1,02 (\text{мг/м}^3)$$

Похибка 25% = $0,25 * C_H = 0,25 (\text{мг/м}^3)$

Результат: $C_H \pm 0,25 C_H = 1,02 \pm 0,25 (\text{мг/м}^3)$

Концентрація парів толуолу не перевищує ГДК.

Показник токсичності речовини K_{tox} обчислюють за формулою Габера:

$$K_{\text{tox}} = \frac{C \times V \times t}{P}, \quad (4.2)$$

Де C -концентрація токсиканту;

V - об'єм легеневої вентиляції, 20 м^3 за добу, за допомогою пропорції вираховуємо: за 3 години $= 2,5 \text{ м}^3$;

t – час дії токсиканту, в нашому випадку 3 години в день, протягом 14 днів;

P - маса тіла.

$$K_{\text{tox}} = \frac{C \times V \times t}{P} = \frac{1,02 * 10^{-3} \left(\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right) \times 0,83 \frac{\text{м}^3}{\text{год}} \times 42 \text{ год}}{60 \text{ кг}} = 0,6 * 10^{-3}$$

Визначення індекса небезпеки:

$$HQ = \frac{m}{H_D} \quad (4.3)$$

H_D -порогова потужність дози, взятої з таблиці, яка дорівнює $0,6 \text{ мг/кг*добу}$;

$$HQ = \frac{0,6 * 10^{-3}}{0,6} = 0,001$$

Якщо $HQ < 1$, то небезпеки немає;

Ризик загрози здоров'ю відсутній.

4.1.4. Природне та штучне освітлення

Природне освітлення має важливе фізіолого-гігієнічне значення для працюючих. Воно позитивно впливає на органи зору, стимулює фізіологічні процеси, підвищує обмін речовин та покращує розвиток організму в цілому. Сонячне випромінювання зігріває та знезаражує повітря, очищуючи його від збудників багатьох хвороб (наприклад, вірусу грипу). Окрім того, природне світло має і психологічну дію, створюючи в приміщенні для працівників відчуття безпосереднього зв'язку з довкіллям.

Освітлення на робочому місці при виконанні дипломної роботи відповідало гігієнічним вимогам: є рівномірним і достатнім для швидкого й легкого розрізнення об'єктів, забезпечує деяку контрастність між об'єктом і фоном. Джерело світла не засліплює людину і створює бліків на об'єкті, що розглядається.

Штучне освітлення передбачається в усіх виробничих та побутових приміщеннях, де недостатньо природного світла, а також для освітлення приміщень у темний період доби. При організації штучного освітлення необхідно забезпечити сприятливі гігієнічні умови для зорової роботи і одночасно враховувати економічні показники.

Освітлення над робочим місцем, де саме виконувався експеримент було загальним. Перевірочний розрахунок штучного освітлення лабораторії буде наведено далі.

4.1.5 Електробезпека

Електробезпека — це система організаційних і технічних заходів та засобів, що забезпечують захист людей від шкідливого й небезпечного впливу електричного струму, електричної дуги, електромагнітного поля і статичної електрики.

Проходячи через організм людини, електричний струм справляє на нього термічну, електролітичну, механічну та біологічну дію.

Термічна дія струму спричинює опіки окремих ділянок тіла, нагрівання кровоносних судин, серця, мозку та інших органів, через які проходить струм, що призводить до виникнення в них функціональних розладів. Електролітична дія струму характеризується розкладом крові та інших органічних рідин, що викликає суттєві порушення їх фізико-хімічного складу. Механічна дія струму супроводжується ушкодженнями (розриви, розшарування тощо) різноманітних тканин організму внаслідок електродинамічного ефекту. Біологічна дія струму на живу тканину проявляється як небезпечне збудження клітин та тканин організму, що супроводжується мимовільним судомним скороченням м'язів. Таке збудження може призвести до суттєвих порушень і навіть повного припинення діяльності органів дихання та кровообігу.

В лабораторії, де виконувалася експериментальна частина дипломної роботи використовувалося електричне обладнання, тому вона відноситься за ПУЕ-76 – П-І. До роботи з електроприладами було допущено виконавця дипломної роботи, після ознайомлення з діючими правилами експлуатації електроприладів. [50, 51]

4.2. Розробка заходів з охорони праці

Після аналізу умов праці при виконанні експерименту дипломної роботи серед шкідливих та небезпечних факторів можна відмітити шкідливий вплив парів толуолу в повітрі робочої зони. Працювати з ним необхідно у витяжній шафі та обов'язково у рукавичках і захисній масці.

Перед початком роботи з електрообладнанням відповідальна особа провела інструктаж з техніки безпеки та ознайомлення з правилами його експлуатації. Також було перевірено його справність, наявність захисного заземлення та ізоляції. Для виключення випадків загоряння електропроводки, необхідно застосовувати провідник такого діаметру, при якому не відбувається розігріву. А також не перевантажувати електромережу.

4.3. Пожежна безпека

Вогне- і вибухонебезпечні речовини, які знаходяться в лабораторії, можна поділити на кілька груп: речовини, здатні до утворення вибухових сумішей (бертолетова сіль та інші нітрати); легкозаймисті й горючі речовини (бензол, ацетон, спирт та інші); речовини, які спричиняються до спалаху (бром, азотна та сірчана кислоти тощо); горючі речовини (сірка, вугілля та інші). Самозайматися можуть ганчірка та пакля, просочені машинним маслом. Вогне- і вибухонебезпечні речовини потрібно зберігати загальною кількістю не більше 3 кг в спеціальному металевому ящику встановленому якомога далі від нагрівальних приладів і виходів.

Хімічна лабораторія в якій виконувалась експериментальна частина диплому за пожежонебезпекою (СНіП II-90–81) відноситься до категорії В, клас вибухо- і пожежонебезпечної зони приміщення. Тому лабораторія оснащена первинними засобами пожежогасіння – пінний вогнегасник, відро з піском та покривало з вогнетривкого брезенту. До первинних засобів пожежогасіння необхідно забезпечити вільний доступ. Припливно-витяжна вентиляція в усіх приміщеннях лабораторії вмикається за 5 хвилин до початку робочого дня і вимикається після закінчення роботи. Відповідальний за правильну експлуатацію вентиляційних систем зобов'язаний систематично (за графіком) перевіряти ефективність їхнього функціонування. Роботи з високотоксичними та радіоактивними речовинами можуть приводитися лише за умови вентиляції, що працює. Евакуаційні шляхи та виходи завжди утримувати вільними, нічим не захащеними.[65]

4.4. Висновок

В розділі охорона праці було розглянуто шкідливі та небезпечні фактори, що діють при виконанні дослідів дипломної роботи. Було

виявлено, що найбільшу увагу слід приділити електробезпеці та захисту від впливу парів толуолу. До роботи з електроприладами було допущено виконавця дипломної роботи, після ознайомлення з діючими правилами експлуатації електроприладів. Було перевірено його справність, наявність захисного заземлення та ізоляції. При роботі з бензолом необхідно працювати в рукавиці та масці і обов'язково під витяжною шафою.

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

У наші дні проблема охорони навколишнього середовища надзвичайно зросла у зв'язку зі значним, а дуже часто і катастрофічним впливом господарської діяльності людини на природу.

Проблема забруднення навколишнього середовища токсичними речовинами прямо пов'язана з масштабами виробництва і застосування в народному господарстві речовин, які б природа самостійно не створила. За різними даними, у світі створено від 5 до 10 млн. хімічних речовин та сполук, значна частина яких потенційно володіє токсичними властивостями. Пов'язана з цим екологічна проблема загострюється тим, що використання таких речовин відбувається без належного наукового знання характеру та наслідків шкідливих впливів на навколишнє середовище та здоров'я людей.

5.1. Поліуретан та його компоненти

Поліуретани отримують з хімічних речовин - діізоціанатів і поліолів; вони вступають в реакцію, в результаті якої утворюється інертна речовина - поліуретан. Обширні дослідження показали, що поліуретани безпечні і інертні.

Найперші роботи над поліуретановими полімерами проводилися Отто Бейером і співробітниками його компанії ще в 1937 р. в лабораторіях корпорації фарбувальних матеріалів «І.Г. Фарбеніндастрі» в місті Леверкузен (Німеччина). Вчені з'ясували, що використовуючи принцип адитивної полімеризації можна отримувати з діізоціаната і рідкого поліефіру або діол поліестеру. За властивостями нова речовина мала ряд переваг в порівнянні з вже існуючими пластмасами, які вироблялися шляхом полімеризації олефінів або поліконденсацією. Нова комбінація мономерів обійшла вже існуючі патенти, отримані Уоллас Керазесом за поліестер.

Спочатку, всі роботи концентрувалися на виробництві штучних волокон і еластичної піни. Але вони були тимчасово припинені з початком Другої світової війни (в цей період поліуретани використовувалися як покриття бойових літаків, хоча і в обмежених масштабах), яка значно відтермінувала широку комерційну доступність поліізоціанатів. Промислове виробництво еластичною поліуретанової піни було розпочато в 1954 р. Воно ґрунтувалося на діізоціанаті толуолу і поліолі поліестеру.

Цікаво, що гнучка поліуретанова піна (яку винахідники назвали штучним швейцарським сиром) була отримана абсолютно випадково, завдяки воді, що потрапила в реакційну суміш.

Починаючи з 80-х рр. зволожена мікропориста еластична піна почала застосовуватися для приладових панелей і радіальних повітряних фільтрів в автомобільній промисловості. З тих пір, такі тенденції, як зростання цін на енергоносії та прагнення виключити полівінілхлорид з галузі автомобілебудування, дозволили значно збільшити частку мікропористої еластичної піни на ринку. Висока вартість сировини компенсувалася зменшенням маси і, в деяких випадках, відмовою від металевих заглушок і фільтруючих коробок. Високонаповнені еластомери поліуретану і, з недавнього часу, незаповнена поліуретанова піна, знайшли застосування у виготовленні високотемпературних масляних фільтрів.

Властивості поліуретанів змінюються в дуже широких межах. Найбільший практичний інтерес представляють поліуретанові еластомери, які характеризуються високими значеннями міцності та опору розтягу, хорошими діелектричними властивостями, зносостійкістю, стійкістю до набухання в різних маслах і розчинниках, а також озоно- і радіаційностійки. Вони водостійкі, виявляють високу стійкість до мікроорганізмів і цвілі. За деякими фізико-механічними параметрами поліуретани перевершують не тільки всі типи гум, каучуків, але і метали. Крім того, поліуретан має можливість використання при високих тисках і в широкому діапазоні температур.

Поліуретан - це універсальний, сучасний і безпечний матеріал. Він використовується для створення різноманітних споживчих і промислових товарів, які роблять наше життя комфортним і при цьому є екологічно безпечними.

Поліуретани є екологічно безпечними, так як на їх виробництво йде менше 0,1% споживаної в усьому світі нафти, а економія при їх застосуванні перевищує цей показник у 100 разів.

Основними компонентами вихідної суміші для створення поліуретанів є діізоціанати. Це група ароматичних і аліфатичних з'єднань з низькою молекулярною масою. Найпоширеніші з них: толуолдіізоціанат (TDI), метиленбисфенилізоціанат (MDI) і гескаметілендіізоціанат (HDI). Вони знайшли широке застосування у виробництві м'яких та жорстких пінопластів, волокон, таких покриттів, як фарби і лаки, і у виробництві еластомерів. Розширюється сфера застосування діізоціанатів в автомобілебудуванні, ремонті автомобілів і при виробництві ізоляційних матеріалів.

Ізоціанати являють собою сполуки, що містять одну або більше функціональних груп $-N=O=O$, приєднаних до молекули ароматичного або аліфатичного з'єднання. Сполуки, що містять нуклеофільні групи з активним воднем, легко вступають в реакції з ізоціанатами, як з первинними, так і вторинними амінами - з утворенням сполук сечовини, спирти і феноли - з утворенням уретанових з'єднань.

Основним шляхом впливу ізоціанатів на робітників в умовах виробництва є вдихання парів і аерозолів. Вплив може надаватися при контакті зі шкірою під час роботи з рідкими ізоціанатами. Робочі зазнають впливу ізоціанатів зазвичай при їх виробництві чи використанні - зокрема, під час процесів змішування і спінювання при виробництві поліуретанових пен. Вплив ізоціанатів може бути і під час плавлення чи горіння пінопласту.

Толуолдіізоціанат та інші ізоціанати є сильними подразниками для слизової оболонки очей, шлунково-кишкового і респіраторного трактів. Прямий контакт шкіри з толуолдіізоціанатом може викликати виражене

запалення. Подразнення респіраторного тракту може розвинутися в хімічний бронхіт і бронхоспазм.

Ізоціанати можуть викликати підвищену чутливість в робітників, проявляючись у важких нападах астми при повторному впливі - навіть при концентраціях нижче гранично допустимих. Відзначалися летальні випадки від нападів астми у людей з підвищеною чутливістю до ізоціанатів.

Дані недавніх досліджень дозволяють стверджувати, що широко використовуване сполук толуолдіізоціанату (80:20 суміш 2,4 і 2,6 толуолдіізоціанату), здатне викликати утворення злоякісних пухлин.

Ізоціанати відносяться до сполук з найнижчими гранично допустимими рівнями професійного впливу, які рекомендується дотримуватися, щоб уникнути необґрунтованого нанесення шкоди здоров'ю або ризику захворювання. Необхідно контролювати присутність ізоціанатів в повітрі в тих випадках, коли вони можуть впливати на незахищених працівників. Ізоціанати в повітрі робочої зони можуть бути присутніми як в газоподібному стані, так і у вигляді твердих частинок. Розподіл по фазах залежить від фізичних властивостей ізоціанату і характеру виробничої діяльності, в результаті якої ізоціанати виділяються в повітря. При виробництві аерозолів зміст ізоціанатів в повітрі може перевищувати гранично допустимі рівні професійного впливу навіть при низькому тиску насиченої пари. Зважені в повітрі частки, на яких адсорбовані ізоціанати, також можуть містити поліюли та інші сполуки, які можуть вступати в реакцію з ізоціанатами (аерозоль з високою реакційною здатністю). Термічна деструкція поліуретанів починається при температурах від 150 °C до 200 °C з можливим виділенням мономерних діізоціанатів. ГДК ізоціанатів знаходиться в межах 0,05-1,00 мг/м³ за ГОСТ 53562—2009 «Воздух рабочей зоны. Основные положения по выбору методов отбора и анализа проб на содержание изоцианатов в воздухе».

Склад суміші пінополіуретанів залежить від температури і доступу кисню.

Процес дисоціації пінополіуретану в вихідні компоненти - поліізоціанат і поліол - починається після прогрівання матеріалу до 170-200 °С. При тривалому впливі високих температур понад 250 °С відбувається поступове розкладання більшості термореактивних пластмас, а також жорстких пінополіуретанів. При нагріванні ізоціанатної складової понад 300 °С, вона розкладається з утворенням летючих полісечовини (жовтий дим) в разі еластичних пінополіуретанів або утворенням нелетких полікарбодіімідів і полісечовини у разі жорстких пінополіуретанів і пінополіізоціанурату. Відбувається термічне розкладання поліізоціанатів і поліолу.

При температурах, що перевищують 300 °С починається деструкція пінополіізоціанурату, що містить, на відміну від пінополіуретану, більш стійкий ізоціануратний цикл. Температура, при якій утворюється достатня кількість горючих продуктів розкладання, які можуть займатися від полум'я, іскор або горючих поверхонь, для жорстких пінополіуретанів від 320 °С.

Для жорстких пінополіуретанів на основі спеціальних марок поліізоціанатов температура розкладання з виділенням горючих газів знаходиться в межах від 370 °С до 420 °С. Крім того, в процесі розкладання різних пінополіуретанів при нагріванні до 450 °С визначені наступні сполуки: двооксид вуглецю (вуглекислий газ), бутандієн, тетрагідрофуран, дигідрофуран, бутандіон, вода, синильна (ціаніста) кислота і оксид вуглецю (чадний газ).

Чадний газ (окис вуглецю, моноокисел вуглецю, CO). Основним токсичним компонентом продуктів згоряння пінополіуретанів і пінополіізоціанурата на всіх стадіях пожежі, як при низькій, так і при високій температурах, є чадний газ.

Природний рівень CO у повітрі - 0,01 - 0,9 мг/м³, а на автострадах Росії середня концентрація CO складає від 6-57 мг/м³, перевищуючи поріг отруєння. Оксид вуглецю (чадний газ) токсичний, він має здатність в 200-300 разів швидше кисню з'єднуватися з гемоглобіном крові. Кров стає нездатною

переносити достатню кількість кисню з легенів до тканин, настає швидке і важке отруєння.

При вмісті 0,08% CO у вдихуваному повітрі людина відчуває головний біль, нудоту, слабкість і задуху. При 1%-ій концентрації оксиду вуглецю в приміщенні через 1-2 хвилини надає смертельне вплив. При підвищенні концентрації CO до 0,32% виникає параліч і втрата свідомості (смерть настає через 30 хвилин). При концентрації вище 1,2% свідомість втрачається після 2-3 вдихів, людина вмирає менш ніж через 3 хвилини.

Синильна кислота (ціаністий кислота, ціаністий водень, нітрил мурашиної кислоти, HCN). У продуктах згоряння пінополіуретанів і пінополіізоціанурату спостерігається наявність синильної кислоти, виділення якої в 10 разів менше вмісту чадного газу. Синильна кислота (HCN) - безбарвна прозора рідина з температурою кипіння кипіння - +25,7 °C. Через низьку температуру кипіння синильна кислота дуже летуча, особливо при пожежі. Це дуже сильна отрута загальнотоксичної дії. Вона володіє своєрідним дурманним запахом, що нагадує запах гіркого мигдалю.

Середньодобова гранично допустима концентрація (ГДК) синильної кислоти в повітрі населених місць дорівнює 0,01 мг/м³; в робочих приміщеннях промислового підприємства - 0,3 мг/м³. Концентрація кислоти нижче 50,0 мг/м³ при багатогодинному вдиханні небезпечна і призводить до отруєння. При 80 мг/м³ отруєння виникає незалежно від експозиції. Якщо 15 хв перебувати в атмосфері, що містить 100 мг/м³, то це призведе до важких поразок, а понад 15 хв - до летального результату. Вплив концентрації 200 мг/м³ протягом 10 хв і 300 мг/м³ протягом 5 хв також смертельно. Через шкіру всмоктується як газоподібна, так і рідка синильна кислота. Тому при тривалому перебуванні в атмосфері з високою концентрацією кислоти без засобів захисту шкіри, нехай навіть у протигазі, з'являться ознаки отруєння в результаті резорбції.

Серед продуктів термічного розкладання (деструкції) пінополіуретанів, що містять поліетиленгліколі, виявляється: метан, етан, пропан, бутан,

етиленоксидом, формальдегід, ацетальдегід, етиленгліколь, воду і чадний газ. Крім перерахованих речовин у складі продуктів розкладання поліолів знайдені також пропілен, ізобутилен, трихлорфторометан, акролеїн, пропанал, хлористий метилен і сліди інших речовин, що не містять атоми азоту. Якщо немає зовнішнього джерела загоряння, тоді продукти термічного розкладання запалюються тільки при температурах від 450 °С до 550 °С.

При нагріванні понад 600 °С утворилися полісечовини і полікарбодіміди розкладаються з виділенням великої кількості низькомолекулярних летких сполук, таких, як бензол, толуол, бензонітріл, толуолнітріл. Показано також, що ароматичне кільце перерахованих азотовмісних сполук розщеплюється за законом випадку з утворенням акрилонітрилу, великого числа ненасичених сполук.

В умовах реальної пожежі продукти термічної деструкції активно горять з утворенням води, вуглекислий і чадний газів, а також оксидів азоту.

Вибираючи такий утеплювач необхідно пам'ятати, що: пінополіуретан і пінополіізоціанурату у порівнянні з іншими органічними матеріалами виділяється значна кількість токсичних продуктів при дії високих температур.

Одним з найбільш перспективних способів одержання вогнезахисних поліуретанів і полімерних матеріалів на їх основі є спрямований синтез і модифікація поліуретанів з метою отримання полімерних продуктів з високою термостійкістю, що карбонізуються при підвищених температурах. При використанні більш термостійких поліуретанів потрібно вводити антипірени в меншій концентрації для отримання вогнезахисних матеріалів.

Ефективним методом підвищення термостійкості і відповідно зниження горючості поліуретанів є застосування вихідних поліфункціональних сполук, що забезпечують підвищену ароматичність полімерних продуктів, утворюючи зшиті структури. До таких реагентів відносяться циклоаліфатичні і ароматичні ізоціанати та поліоли, фенол альдегідні олігомери. Так,

поліуретани на основі 4,4'-дифенілметандіізоціанату мають більш низьку горючість в порівнянні з поліуретанів на основі 2,4 - і 2,6-толуїлендіізоціанату. Це пов'язано із збільшенням числа ароматичних ядер в макроцепі поліуретанів, причому кисневий індекс пінополіуретанів лінійно зростає із збільшенням вмісту циклічних фрагментів. При цьому найбільшою ефективністю з точки зору горючості володіють полііоли, що містять біфенільні фрагменти.

Вогнезахищеної пінополіуретани з високою міцністю і теплостійкістю можуть бути отримані при використанні як гідроксилвмісних сполук фурфурілового олігомеру або фурілформальдегідного олігомеру з молекулярною масою відповідно 550 і 700. Гідроксилвмісні фуранові олігомери синтезують гомо- чи гетерополіконденсацією фурфуролового спирту з формальдегідом. При використанні резольних фенолоформальдегідних олігомерів типу ФРВ-1 або БР-1 каталітична система підбирається таким чином, щоб з ізоціанатом одночасно реагували спиртові та фенольні гідроксили. Одночасно з утворенням поліуретанів відбувається і поліконденсація феноло-формальдегідних олігомерів.

5.2. Енергозбереження за рахунок поліуретанів

Екологічна безпека поліуретанів підвищується за рахунок тих областей застосування, які сприяють енергозбереженню, наприклад, ізоляції та охолодження. Велика зносостійкість і високі експлуатаційні характеристики ПУ збільшують термін їх служби в порівнянні з альтернативними матеріалами, що підвищує показники енергозбереження (щодо енергії, витраченої на їх виробництво).

Одна з найбільших проблем людства на сьогоднішній день - проблема глобального потепління. Причиною її виникнення стало істотне підвищення споживання природних ресурсів, особливо не відновлюваних джерел енергії. У результаті споживання величезної кількості викопного палива для

транспортних потреб, а також для обігріву та охолодження будинків, в атмосфері підвищується рівень вуглекислого газу, що призводить до глобального потепління, через що у вигляді ланцюгової реакції відбуваються катастрофи, що роблять вплив на навколишнє середовище, економіку і добробут людства.

Деякий час ці проблеми не були особливо актуальними, але сьогодні вони стосуються громадян і політиків всіх держав і зачіпають один з найбільш важливих питань: як домогтися істотного скорочення викидів CO₂, щоб уникнути катастрофічного глобального потепління? Є просте рішення: скоротити споживання енергії за рахунок підвищення ефективності її використання. Скорочення споживання енергії - це найдієвіший і вигідний спосіб скорочення викидів парникових газів та забезпечення надійного енергопостачання. Пошук шляхів раціоналізації енергоспоживання також допоможе підвищити конкурентоспроможність промисловості, створити мільйони робочих місць, зменшити енергозалежність і підвищити рівень комфорту.

Поліуретани можуть підвищити ефективність використання енергії за рахунок скорочення споживання викопного палива для будівель, транспортних засобів і приладів. Підвищити економію енергоресурсів і ефективність використання енергії в будівлях можна кількома способами: поліуретанова ізоляція дахів та стін, ізоляція стін і вікон, ізоляція труб допомагає підтримувати необхідні температури. Експерти вважають, що ізоляція будівель у всьому світі у відповідності зі стандартами дозволить скоротити викиди CO₂ на 20%. Щорічна економія енергії в ЄС, що досягається за рахунок використання поліуретанової ізоляції, становить близько 51 мільйона кВт·год. В Європі на будівлі припадає 40% всієї споживаної енергії і 36% викидів парникових газів, тому підвищення ефективності використання енергії у цьому секторі дасть відчутні результати.

Легкість поліуретанів в поєднанні з їх універсальністю, міцністю і зносостійкістю дозволяє використовувати їх при виготовленні автомобільних

сидінь, в якості покриттів для автомобільних шасі, при виготовленні кузовів автомобілів для тепло-і шумоізоляції, а також при виготовленні подушок безпеки. Найбільша перевага поліуретанів з точки зору ефективності використання енергії полягає в тому, що при їх використанні в легкових і вантажних автомобілях зменшується вага транспортного засобу, за рахунок чого збільшується економія палива.

Використання поліуретанів при виготовленні побутової техніки забезпечує економію енергії, затрачуваної на роботу холодильників, морозильних камер, водонагрівачів та інших приладів, що знову ж таки дозволяє суттєво економити енергоресурси.

При виробництві поліуретанових матеріалів споживається певний обмежена кількість енергії. Але в порівнянні з економією енергоресурсів при експлуатації цих матеріалів сумарна щорічна економія енергоресурсів істотно перевищує вихідні разові витрати такої енергії. Беручи до уваги той факт, що більша частина цих матеріалів може бути використана вдруге, цикл споживання енергоресурсів замикається.

В остаточному підсумку складається по-справжньому безпрограшна ситуація. Зниження енергоспоживання сприяє вирішенню не тільки загальних проблем - глобального потепління і залежності від поставок енергії, але і проблем кожної конкретної родини, таких як скорочення витрат на оплату енергоресурсів.

5.3. Повторне використання поліуретанів

Поряд з питаннями енергозбереження та захисту цінних природних ресурсів, зараз все більш актуальним стає питання про те, щоб не просто викидати або утилізувати поліуретанові вироби після завершення терміну служби.

Так як поліуретани є полімери на основі нафтохімічних продуктів, важливо по можливості повторно використовувати їх, щоб не витратити

даремно дорогоцінний сировину. Існують різні варіанти повторного використання поліуретанів, наприклад: механічне, хімічне та сировинне.

В залежності від типу поліуретану застосовуються різні способи повторного використання, наприклад, подрібнення і подальша конгломерація сполучною. Приміром, такий пінополіуретан повторно використовують як підкладку для килимового покриття.

Всі поліуретани можна використовувати повторно. Але повторне використання не завжди є екологічно раціональним рішенням. Повторне використання вимагає великих витрат енергії, тому в деяких випадках найбільш раціональним рішенням є утилізація в якості палива. В ЄС це здійснюється шляхом чистого і акуратного спалювання, в ході якого фільтруються забруднюючі речовини, а в результаті генерується енергія. Поліуретан містить таку ж кількість енергії, як вугілля, що робить його гарним паливом для міських сміттєспалювальних печей, які виробляють енергію для опалення громадських будівель.

Питання вторинної переробки поліуретанів набуває все більшого значення, особливо в Європі, де площі звалищ для відходів скорочуються, а витрати на вивіз відходів різко збільшуються. Зростаючі законодавчі вимоги «замкнути коло» життєвого циклу поліуретанової продукції є додатковими факторами стимулювання вторинної переробки. За останнє десятиліття з'явилося безліч новаторських технологій вторинної переробки, але тільки кілька з них застосовуються на регулярній основі.

Основним джерелом поліуретанів для вторинної переробки є використані продукти, такі як електричні побутові прилади, автомобілі, постільні принадлежності, основи і підкладки килимового покриття і м'які меблі. Ще одним значним джерелом переробки поліуретану є промислові виробничі відходи.

Методи вторинної переробки продуктів з поліуретану включають процеси регенерації енергії, такі як спалювання і використання тепла, що виділяється для виробництва електроенергії. Інший спосіб полягає в

механічній переробці, включаючи подрібнення і повторне використання відходів поліуретану в якості наповнювача формованої продукції. Третій спосіб являє собою хімічну поділ поліуретанів на його мономерні складові з подальшим повторним використанням мономерів для виробництва нової поліуретанової продукції.

Поховання відходів - це найменш бажаний варіант, якого слід по можливості уникати. На щастя, цей варіант використовується все рідше, так як уряди всього світу все більше усвідомлюють цінність відходів з точки зору, як повторного їх використання, так і утилізації в якості палива, а також у зв'язку з тим, що ресурси для захоронення відходів поступово виснажуються.

Галузь промисловості, що займається виробництвом поліуретанів, у свою чергу, постійно вдосконалює якість матеріалів у бік підвищення їх екологічної безпеки.

Висновки

Хімічна промисловість відносяться до галузей господарства, що негативно впливають на природу. Разом з тим, вона має важливе значення для здійснення заходів з охорони навколишнього середовища. В різноманітну гаму хімічної продукції входять різні реагенти, сорбенти, іонообмінні матеріали, каталізатори та ін., які широко використовуються в системах очищення відхідних газів і стічних вод. На основі досягнень хімічної науки і виробництва розроблені і створюються екологічно чисті види палив; нові електрохімічні джерела енергії; методи локалізації забруднень Світового океану нафтою і нафтопродуктами; нові методи опріснення води.

Так, для покращення ситуації з глобальним потеплінням та енерговитратами було доведено, що ефективним способом є використання поліуретанів майже у всіх сферах економіки. Його компоненти, а саме діізоціанати, є токсичними. А самі поліуретани безпечні і інертні

ВИСНОВКИ

1. Вивчено сучасний стан проблеми очищення водних середовищ від нафтопродуктів.
2. Обґрунтовано найбільш ефективний і технологічно простий спосіб очищення стічних вод від нафтопродуктів.
3. Розроблено композиційний склад ефективного сорбенту на основі пінополіуретану, модифікованому терморозширеним графітом
4. Отримані експериментальні зразки сорбенту на основі пінополіуретану та терморозширеного графіту
5. Показана ефективність та економічна доцільність очищення від емульгованих та розчинних в воді вуглеводнів сорбентом на основі пінополіуретану, модифікованому терморозширеним графітом

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Захарченко П.И. Справочник резинщика. Материалы резинового производства / П.И. Захарченко, Ф.И. Яшунская, В.Ф. Евстратов. – М.: Химия, 1971. – 587 с.
2. Захаров Н. Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе / Н.Д. Захаров. - М.: Издательство «Химия», 1978. – 272 с.
3. Корнев А.В. Технология эластомерных материалов: Учеб. для вузов / А.В. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. – М.: Издательство «Эксим», 2000. – 288 с.
4. Осовская И.И. Эластомеры: учебное пособие / Осовская И.И., Савина Е.В., Левич В.Е.; ВШТЭСПБГУТД. – СПб, 2016. – 126 с.
5. Дик Дж. С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
6. Юровский В.С. Научные основы разработки уплотнений валов и пути совершенствования их качества / В.С. Юровский // Диссертация в виде научного доклада. – М.: МИТХТ, 1994. – 64 с.
7. Титорский И.А. Химическая модификация эластомеров / Титорский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. – М.: Химия, 1993. – 304 с.
8. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю. Керча [та ін.]. – Киев: Наукова думка, 1989. – 230 с.
9. Шастин Д.А., Вольфсон С.И., Макаров Т.В. Влияние модификации тройного этиленпропиленового каучука на физико-механические свойства резин // Вестник Казанского технологического университета. 2010. – №10. - С. 257-261.
10. Мансурова И.А., Копалина О.Ю., Фомин С.В., Хлебов Г.А., Ваганов В.Е., Дьячкова-Машкова Т.П. Влияние строения и химии поверхности углеродных наноструктур на свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука // Известия высших учебных

- заведений. Сер. Химия и химическая технология. – 2013. – Т.56, №5. – С. 77-81.
11. Ханов А.М., Макарова Л.Е., Дегтярев А.И. и др. Особенности строения и использования терморасширенного графита // Вестник Пермского национального исследовательского университета. Машиностроение, материаловедение. – 2012. – Т.14. №1. – С.92-106.
 12. Jian Yang, Li-Qun Zhang, Jun-Hong Sha, Yan-Nan Quan, Lei-Lei Wang. Mechanical and functional properties of composites based on graphite and carboxylated acrylonitrile butadiene rubber // Journal of Applied Polymer Science, 2010. –V.116, issue 5. –P. 2706–2713.
 13. Asish Malas, Chapal Kumar Das, Amit Dasb, Gert Heinrichb. Development of expanded graphite filled natural rubber vulcanizates in presence and absence of carbon black: Mechanical, thermal and morphological properties // Materials & Design. –2012. –V.39. – P. 410 –417.
 14. Asish Malas and Chapal Kumar Das. Development of modified expanded graphite-filled solution polymerized styrene butadiene rubber vulcanizates in the presence and absence of carbon black // Polymer Engineering & Science. – 2004. – V.54, issue 1. – P.33 – 41.
 15. Морозостойкая резиновая смесь с терморасширенным графитом: Пат. РФ № 2356918 / М.Д. Соколова, М.Л. Ларионова, Р.Ф. Биклибаева, Ч.Н. Барников, Л.Я. Морова. – 2009, Бюл. №15.
 16. Savchenko D.V., Lonov S.G., Avdeev V.V. Electrical and Thermophysical Properties of Composite Materials Based on Nanocarbon Sheet with Low Percolation Threshloud // Rusnanotech - 08. Nanotechnology International Forum 3–5.12. –2008. –V.1. –P.278–279.
 17. Башкатов Т. В. Технология синтетических каучуков / Т. В. Башкатов, Я. Л. Жигалин.- Л.: Химия, 1987. – 360 с.
 18. Махорин К.Е., Кожан А.П., Веселов В.В. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой // Хим. технология. 1985. №2. С. 3-6.

19. Ярошенко А.П., Савоськин М.В. Высококачественные вспучивающиеся соединения интеркалирования графита – новые подходы к химии и технологии // ЖПХ. 1995. Т. 68. Вып. 8. С. 1302-1306.
20. Изучение условий формирования порошкообразных материалов без применения полимерных связующих / А.Н. Антонов, В.А. Тимонин, С.Д. Федосеев, Л.Ф. Макевнина // ХТТ. 1984. № 1. С. 114-117.
21. Анализ дериватограмм окисленного и вспученного графита / К.Е. Махорин, Н.Н. Заяц, С.С. Дончак, А.С. Сидоренко, И.Я. Пищай // Хим. технология. 1990. № 3. С. 44-47.
22. Калашникова М.Ю. Дериватографическое исследование изделий из терморасширенного графита // Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий. Пермь, 2001. Вып. № 7. С.82-91.
23. Уплотнения из терморасширенного графита: условия безопасного применения в среде жидкого и газообразного кислорода / М.Ю. Белова, О.Ю. Исаев, А.С. Розовский, В.М. Смирнов // Арматуростроение. 2006. № 2 (41). С. 70-75.
24. Влияние условий термохимической обработки природного графита на его кристаллическую структуру и электрофизические свойства / И.Д. Бурая, Л.Л. Вовоченко, Л.Л. Возная, Ю.И. Семенцов, И.Г. Черныш, О.П. Яцюк // Химия твердого тела. 1990. № 6. С. 104-108.
25. Термолиз соединений внедрения углей / А.П. Ярошенко, В.В. Шапранов, В.А. Кучеренко, В.Л. Лобачев // Термодеструкция угля. Киев, 1993. С. 81-106.
26. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. - 256 с.
27. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-Пресс, 1997. - 718 с.

28. Изменение структуры графита во фторных средах / А.Е. Кравчик, Ю.Б. Куценюк, И.Л. Серушкин // Журнал прикладной химии. 1987. № 12 . С. 2635 -2639.
29. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. С. 18-22.
30. Технологические аспекты синтеза солей графита (обзор) / А.П. Ярошенко, А.Ф. Попов, В.В. Шапранов // Журнал прикладной химии. 1994. Т. 67. Вып. 2. С. 204- 211 .
31. К вопросу об образовании бисульфата графита в системах, содержащих графит, H_2SO_4 и окислитель / И.В. Никольская, Н.Е. Фадеева, К.Н.Семененко, В.В. Авдеев, Л.А. Моняки // Журнал общей химии. 1989. Т. 59. № 12 . С. 2653 -2659.
32. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. С. 18-22.
33. Термическое расщепление продуктов разложения соединений внедрения графит-кислота в условиях ударного и линейного нагрева / Г.И. Тительман, С.В. Печкин, В.Н. Гельман, Г.Н. Тесакова и др. // Химия твердого топлива. 1991. №4. С. 79-84.
34. Черныш И.Г., Никитин Ю.А., Левенталь Н.В. Исследование процесса формирования терморасширенного графита // Порошковая металлургия. 1991. № 6. С. 17-20.
35. Никитин Ю.А., Черныш И.Г., Пятковский М.Л. Оценка процесса формирования терморасширенного графита деформационно спектральным методом // Цветные металлы. 1992. № 3. С. 38-40.
36. Примесные соединения в терморасширенном графите / М.Ю. Калашникова, В.Я. Беккер, Н.В. Бородулина, В.И. Карманов // Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий. Пермь, 2002. Вып. № 8. С.127-133.
37. Серосодержащие соединения в терморасширенном графите / М.Ю. Калашникова, Л.А. Мошева, В.И. Карманов // Углерод:

- фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: Сборник тезисов докладов 2-й Международной конференции. М: Престо-РК, 2003. - 116 с.
38. Уббелоде А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р. Уббелоде, Ф. А. Льюис. - М.: Мир, 1965. - 256 с.
39. Фиалков А. С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков. - М.: Аспект Пресс, 1997. - 718 с.
40. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов / М.Р. Тарасевич. - М.: Наука, 1984. - 253 с.
41. Федюкин Д.Л. Технические и технологические свойства резины / Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. – М.: Химия, 1985 – 240 с.
42. Тагер А. А. Физико - химия полимеров / А. А. Тагер. – 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1987. – 544 с.
43. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Под ред. Дика Дж. С. Пер. с англ. Под ред. Шершнева В.А. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
44. ГОСТ 270-75 «Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении».
45. ГОСТ 263-75 «Резина. Метод определения твердости по Шору А».
46. ТУ 38 0051166-98 «Смеси резиновые для деталей авиационной техники».
47. Ісаєнко В. М. Екологія та охорона навколишнього середовища. Дипломне проектування: Навч.посіб. / Ісаєнко В. М., Криворотько В. М., Франчук Г. М. – К.: Книжкове вид-во НАУ, 2005. – 192 с.
48. Дія населення у надзвичайних ситуаціях. РВЦ ЦО, Київ, 1997 р.
49. Безпека життєдіяльності. Метод.вказівки до виконання практичних, інд.робіт та ДКР. К.: КПП. – 2007. – 120 с.
50. ДСН 3.3.6.042–99. «Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень».

51. Постанова Кабінету Міністрів України № 368 від 24.03.2004 р. «Про затвердження Порядку класифікації надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру за їх рівнями».
52. ДБН В.2.5-28-06 «Інженерне обладнання будинків і споруд / Природне і штучне освітлення».
53. Положення щодо розробки планів локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій. Наказ Державного комітету України з промислової безпеки, охорони праці та гірничого нагляду № 224 від 01.10.2007 р.
54. ДСН 3.3.6.037–99 «Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку».
55. ДСН 3.3.6.039–99 «Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації».
56. Михайлюк В.О., Халмурадов Б.Д. Цивільна безпека: Навч. посіб. – К.: Центр навчальної літератури, 2008. – 168 с.